

SERIE A, N° 1280

N° D'ORDRE :

2149

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. Charles BOUHET

Ancien Élève de l'École Normale Supérieure

1^{re} THÈSE. — POLARISATION ELLIPTIQUE PAR RÉFLEXION A LA
SURFACE DES LIQUIDES. APPLICATION A L'ÉTUDE
DES COUCHES MONOMOLÉCULAIRES SUPERFI-
CIELLES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 28 Octobre 1930 devant la Commission d'examen.

MM. COTTON *Président.*

FABRY..... }
MAUGUIN..... } *Examineurs.*

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1930

SERIE A, N° 1280

N° D'ORDRE :

2149

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. Charles BOUHET

Ancien Élève de l'École Normale Supérieure

1^{re} THÈSE. — POLARISATION ELLIPTIQUE PAR RÉFLEXION A LA
SURFACE DES LIQUIDES. APPLICATION A L'ÉTUDE
DES COUCHES MONOMOLÉCULAIRES SUPERFI-
CIELLES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le **Octobre 1930** devant la Commission d'examen.

MM. COTTON *Président.*

FABRY..... }
MAUGUIN.... } *Examineurs.*

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1930

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen..... G. MAURAIN, *Professeur*, Physique du globe.

Doyens honoraires.. P. APPELL, M. MOLLIARD.

Profess. honoraires . { A. JOANNIS. A. FERNBACH.
H. LE CHATELIER. A. LEDUC.
H. LEBESGUE. E. HEROUARD.



Professeurs

ÉMILE PICARD..... Analyse supér. et algèbre supérieure.
G. KOENIGS..... Mécanique physique et expérimentale.
E. GOURSAT..... Calcul différentiel et calcul intégral.
P. JANET..... Electrotechnique générale.
F. WALLERANT... Minéralogie.
P. PAINLEVÉ..... Mécanique anal. et mécanique céleste.
GABRIEL BERTRAND Chimie biologique.
M^{me} P. CURIE..... Physique générale et radioactivité.
M. CAULLERY..... Zoologie (Evolution des êtres organisés)
G. URBAIN..... Chimie générale.
ÉMILE BOREL..... Calcul des probabilités et phys. mathém.
L. MARCHIS..... Aviation.
JEAN PERRIN..... Chimie physique.
RÉMY PERRIER... Zoologie (Enseignement P. C. N.).
H. ABRAHAM..... Physique.
M. MOLLIARD Physiologie végétale.
E. CARTAN..... Géométrie supérieure.
L. LAPICQUE..... Physiologie générale.
E. VESSIOT..... Théorie des fonct. et th. des transf.
A. COTTON..... Physique générale.
J. DRACH Application de l'analyse à la géométrie.
CHARLES FABRY... Physique.
CHARLES PÉREZ ... Zoologie.
LÉON BERTRAND .. Géolog. structurale et géolog. appliquée.
R. LESPIEAU Théories chimiques.
E. RABAUD..... Biologie expérimentale.
P. PORTIER..... Physiologie comparée.
E. BLAISE..... Chimie organique.
P.-A. DANGEARD.. Botanique.
P. MONTEL Mécanique rationnelle.
P. WINTREBERT .. Anatomie et histologie comparées.
O. DUBOSCQ Biologie maritime.
G. JULIA Mathématiques générales.
A. MAILHE..... Etude des combustibles.
L. LUTAUD..... Géogr. physique et géol. dynamique.
EUGÈNE BLOCH... Physique théorique et phys. céleste.
HENRI VILLAT... Mécanique des fluides et applications.
CH. JACOB..... Géologie.
P. PASCAL Chimie minérale.
LÉON BRILLOUIN .. Théories physiques.
V. AUGER Chimie appliquée.
E. ESCLANGON... Astronomie.

E. PÉCHARD....	Chimie (Ens. P. C. N.).	L. JOLEAUD.....	Paléontologie.
M. GUICHARD...	Chimie minérale.	M. JAVILLIER....	Chimie biologique.
A. GUILLET....	Physique.	A. DUFOUR.....	Physique (P. C. N.).
C. MAUGUIN...	Minéralogie.	F. PICARD	Zoologie (Evolution des êtres organisés).
L. BLARINGHEM	Botanique.	ROBERT-LÉVY...	Zoologie.
A. MICHEL-LÉVY	Pétrographie.	L. DUNOYER.....	Optique appliquée.
G. DEREIMS....	Géologie.	A. GUILLIERMOND	Botanique (P. C. N.).
A. DENJOY.....	Calcul diff. et int.	A. DEBIERNE	Radioactivité.
H. BENARD.....	Physique (P. C. N.).	M. FRECHET.....	Calcul des probabilités et phys. mathém.
E. DARMOIS....	Physique.	M ^{me} RAMART-LUCAS	Chimie organique.
G. BRUHAT.....	Physique.		
H. MOUTON....	Chimie physique.		

Secrétaire..... A. PACAUD

A MES PARENTS

A MA FEMME

A Messieurs les Professeurs

A. COTTON ET F. WALLERANT

Membres de l'Institut

*En témoignage de ma reconnaissance
et de ma très respectueuse affection.*



Digitized by the Internet Archive
in 2026

POLARISATION ELLIPTIQUE PAR RÉFLEXION A LA SURFACE DES LIQUIDES APPLICATION A L'ÉTUDE DES COUCHES MONOMOLÉCULAIRES SUPERFICIELLES

Par M. CH. BOUHET

HISTORIQUE. INTRODUCTION

Premiers travaux. Formules de Fresnel. — Le phénomène de la polarisation rectiligne par réflexion, découvert en 1808 par Malus [46] ⁽¹⁾, fut expliqué peu après par Fresnel ⁽²⁾.

Les résultats de Fresnel peuvent se résumer dans les deux formules suivantes :

$$a_n = - \frac{\sin(i-r)}{\sin(i+r)} \qquad a_p = \frac{\operatorname{tg}(i-r)}{\operatorname{tg}(i+r)}$$

dans lesquelles a_n est la composante de la vibration réfléchie normale au plan d'incidence, a_p la composante parallèle à ce plan, i et r les angles d'incidence et de réfraction.

Ces formules permettent de calculer, pour toutes les incidences, les amplitudes de la vibration réfléchie, connaissant *uniquement* l'indice de réfraction n du corps réfléchissant pour la radiation employée (les composantes de la vibration incidente sont ici supposées égales à l'unité).

(1) Les numéros entre crochets renvoient à la bibliographie placée à la fin du mémoire.

(2) Fresnel publia ses travaux en 1821 [24]. En fait, ses recherches remontent à 1819 [25].

Nous pouvons tirer des formules de Fresnel les deux conséquences suivantes :

1° La composante a_p parallèle au plan d'incidence s'annule lorsque $i + r = \frac{\pi}{2}$, c'est-à-dire lorsque l'angle d'incidence a une valeur i_0 , appelée incidence brewstérienne⁽¹⁾, telle que $\text{tg } i_0 = n$;

2° Il existe entre les deux composantes a_n et a_p une différence de phase φ . Cette différence de phase reste constamment égale à π lorsque i varie depuis l'incidence normale jusqu'à l'incidence brewstérienne i_0 ; elle passe brusquement de la valeur π à la valeur 2π pour l'incidence brewstérienne, et reste constamment égale à 2π quand i va de i_0 à l'incidence rasante⁽²⁾.

Par conséquent, quelle que soit la nature de la lumière incidente, la lumière réfléchie sous l'incidence brewstérienne sera polarisée rectilignement, la direction de la vibration étant perpendiculaire au plan d'incidence. Si la lumière incidente est polarisée rectilignement, la lumière réfléchie sera, elle aussi, polarisée rectilignement quelle que soit l'incidence. *Nous n'aurons jamais, d'après les lois de Fresnel, production de lumière elliptique dans le cas de la réflexion vitreuse.*

En fait, des expériences faites par Brewster [*loc. cit.*], Seebeck [62], et surtout par Airy [6], montrèrent que la réflexion de la lumière rectiligne sur le diamant, la blende, le réalgar (corps d'indices élevés), produit de la lumière elliptique au voisinage de l'incidence brewstérienne. Les

(1) La formule $\text{tg } i_0 = n$ avait été trouvée expérimentalement par Brewster [8] antérieurement à la publication des formules de Fresnel.

(2) Les axes attachés au rayon incident et au rayon réfléchi ont été choisis de façon à être en coïncidence pour l'incidence rasante. C'est la disposition qui a été adoptée le plus généralement depuis, dans la théorie électromagnétique (voir la figure 1, chap. I).

corps transparents semblaient donc se séparer en deux classes : d'une part les corps d'indice faible ou moyen pour lesquels la réflexion obéirait aux lois de Fresnel ; d'autre part les corps ayant un indice de réfraction très élevé, pour lesquels la réflexion, au moins au voisinage de l'incidence brewstérienne, s'écarterait notablement des lois de Fresnel.

Expériences de Jamin sur les solides. — La question fut reprise d'une manière plus précise par Jamin [37] en 1850. Jamin se servit du compensateur de Babinet, qui lui permit de mesurer, pour diverses incidences, la différence de phase introduite par la réflexion entre les deux composantes a_p et a_n , respectivement parallèle et normale au plan d'incidence, ainsi que le rapport $\frac{a_p}{a_n}$ de leurs amplitudes après réflexion.

Il montra que la polarisation elliptique par réflexion observée sur le diamant est un phénomène très général. Si l'on fait croître l'angle d'incidence de 0° à 90° :

1° La composante réfléchie a_p parallèle au plan d'incidence ne s'annule pas complètement pour l'incidence brewstérienne i_0 , mais passe pour cette incidence par un minimum très petit ;

2° La différence de phase entre les deux composantes réfléchies a_n et a_p reste constamment égale à π lorsque i est compris entre 0° et une certaine valeur i_1 légèrement inférieure à i_0 ; elle varie ensuite rapidement de π à 2π , en produisant une vibration elliptique, lorsque i croît de la valeur i_1 à une certaine valeur i_2 un peu supérieure à i_0 ; elle reste ensuite constamment égale à 2π lorsque i croît de i_2 à 90° .

Les lois de Fresnel ne sont donc pas applicables en toute rigueur, particulièrement dans l'intervalle $i_1 i_2$; cependant, d'après Jamin, il y a coïncidence entre la position du grand axe de la vibration elliptique et la direction de la vibration rectiligne réfléchie calculée par les lois de Fresnel.

Pour l'incidence brewstérienne, en particulier, la différence de phase est égale à $\frac{3\pi}{2}$. On obtient dans ce cas une vibration elliptique très aplatie dont le grand et le petit axe sont respectivement perpendiculaire et parallèle au plan d'incidence ; le rapport $\frac{a_p}{a_n}$ des amplitudes donné par le compensateur est égal à l'ellipticité K de la vibration (la vibration incidente étant toujours supposée à 45° du plan d'incidence).

Pour la plupart des corps, les ellipticités produites sont de même sens que celles observées dans la réflexion métallique, réflexion dite positive. Les différences $i_2 - i_1$ ainsi que les ellipticités K diminuent, en général, avec la valeur de l'indice. Pour donner une idée de l'ordre de grandeur du phénomène, je citerai la valeur $K = + 0,0850$ relative au réalgar (d'indice 2,454), et la valeur $K = + 0,0060$ relative à un verre d'indice 1,487.

L'étude de la réflexion à la surface des solides fut poursuivie après Jamin par de nombreux expérimentateurs parmi lesquels je citerai : Quincke [54], Sissingh [63], Drude [20], Lord Rayleigh [56], et plus récemment Lummer et Sorge [45] ; les résultats obtenus furent analogues, en général, à ceux publiés par Jamin. Ces expériences montrèrent, en particulier, que l'ellipticité dépend essentiellement de l'état de la surface ; par exemple, l'ellipticité donnée par une surface de flint polie depuis un certain temps, d'abord très élevée, devient très petite après un nouveau polissage de la surface ; de même, d'après Drude, l'ellipticité produite par une surface de sel gemme fraîchement clivée est très petite, elle augmente ensuite avec le temps.

Expériences de Jamin sur les liquides. — Aussi bien, Jamin avait-il pris soin de noter que les valeurs trouvées par lui « ne devaient pas être considérées comme caractéristiques des substances nommées, mais seulement comme s'appliquant

aux échantillons individuels qu'il avait observés ». Pour se soustraire à l'influence de phénomènes pouvant provenir d'un état particulier de la surface produit par le polissage, il fit une nouvelle série d'expériences sur les liquides [38].

Jamin retrouva pour les liquides des résultats très analogues à ceux obtenus dans l'étude des solides, avec cependant une différence : les ellipticités négatives qui étaient l'exception dans le cas des solides, se rencontrèrent pour toute une classe de liquides, comprenant l'eau et les solutions salines ; ces ellipticités négatives étaient en outre beaucoup plus grandes en valeur absolue que les ellipticités positives données par les liquides organiques ; K atteint la valeur $-0,00577$ dans le cas de l'eau, et même la valeur $K = -0,01383$ pour une solution de sulfate de Na à 25 o/o. Jamin observa également une variation de l'ellipticité avec la concentration des solutions salines.

Dans des expériences postérieures, Quincke trouva pour l'eau la valeur $K = -0,00465$, du même ordre de grandeur que celle obtenue par Jamin.

Théorie électromagnétique. Théorie de Drude. — On sait que la théorie électromagnétique permet de retrouver les formules de Fresnel. Il y avait donc contradiction entre les expériences qui montraient l'existence d'une certaine ellipticité (positive ou négative), et la théorie, d'après laquelle une vibration rectiligne doit rester telle après réflexion.

Bien que la théorie de Fresnel et la théorie électromagnétique partent de points de vue complètement différents, il existe cependant entre elles un certain nombre de points communs : dans les deux théories, les deux milieux intéressés par la réflexion sont supposés continus ; on admet de plus que le passage de l'un des milieux à l'autre se fait brusquement, chaque milieu étant caractérisé par une certaine constante (constante diélectrique dans la théorie électroma-

gnétique), dont la valeur reste invariable jusqu'à la surface géométrique de séparation.

Drude [21], en 1891, modifia la théorie électromagnétique de la réflexion, en admettant à la surface de séparation des deux milieux, l'existence d'une couche de passage très mince, dans laquelle la constante diélectrique varie d'une manière continue depuis la valeur relative à l'un des milieux jusqu'à celle relative à l'autre milieu. Dans ces conditions, la théorie prévoit une production de lumière elliptique par réflexion, le signe de l'ellipticité étant lié à la grandeur relative de la constante diélectrique dans la couche de passage et dans les deux milieux extrêmes. Je reviendrai plus en détail sur la théorie de Drude dans la suite de ce travail.

Expériences de Lord Rayleigh [57]. — Lord Rayleigh n'avait pas été sans remarquer que les ellipticités négatives avaient été observées par Jamin uniquement sur des liquides (eau et solutions salines) dont la surface est presque toujours contaminée par une pellicule grasseuse; il reprit donc la mesure de l'ellipticité K produite par réflexion sous l'incidence brewstérienne, en particulier dans le cas de l'eau, en s'attachant à obtenir une surface du liquide aussi propre que possible⁽¹⁾. Lord Rayleigh employa la méthode du quart d'onde.

Dans une première série d'expériences, il obtint des valeurs de K comprises entre $+ 0,0001$ et $- 0,0001$, et il pensa tout d'abord que l'ellipticité devait en réalité être nulle. Les valeurs négatives obtenues pouvaient s'expliquer par un nettoyage insuffisant de la surface, mais il était beaucoup plus difficile de rendre compte des valeurs positives qui n'étaient certainement pas dues à des erreurs expérimen-

(1) Ces expériences de Lord Rayleigh sont de très peu postérieures à ses célèbres recherches sur l'influence d'une couche grasseuse sur les mouvements du camphre à la surface de l'eau [58, 1^{er} mémoire].

tales. Pour en avoir le cœur net, il reprit les mesures avec encore plus de soin, en remplaçant les deux nicols par des prismes à champ normal ; il obtint dans ces conditions :

$$K = + 0,0002.$$

Perfectionnant encore le procédé de nettoyage de la surface, il obtint finalement la valeur :

$$K = + 0,00042.$$

S'il laissait l'eau se contaminer, l'ellipticité devenait rapidement négative, extrêmement variable d'une expérience à l'autre ; pour fixer les idées, je citerai la valeur :

$$K = - 0,00700,$$

mesurée sur de l'eau faiblement contaminée, sur laquelle les mouvements du camphre s'observaient encore.

Avec le même appareillage, Lord Rayleigh obtint pour l'alcool :

$$K = + 0,00100,$$

valeur égale à la moitié de celle trouvée par Jamin.

L'ellipticité produite par réflexion à la surface de l'eau est donc positive, comme pour les autres liquides ; la valeur négative obtenue par Jamin est bien due à une contamination de la surface, qu'il ne pouvait pas soupçonner à l'époque à laquelle il fit ses expériences.

Expériences récentes. — Pendant l'achèvement de la partie expérimentale de ce travail, des mesures faites sur divers liquides par la même méthode que Lord Rayleigh ont été publiées par C. V. Raman et L. A. Ramdas [55] ; je reviendrai plus loin sur ces résultats ; je donnerai ici simplement la valeur trouvée pour l'eau : $K = + 0,00072$, près du double de celle obtenue par Lord Rayleigh.

Conclusion. — Si les expériences de Jamin et ses continuateurs avaient mis hors de doute l'existence de la polarisation elliptique par réflexion à la surface des liquides, il existait cependant des divergences considérables entre les valeurs des ellipticités trouvées par les divers expérimentateurs.

Nous venons de voir qu'après les expériences de Lord Rayleigh il ne restait en fait plus rien des résultats obtenus par Jamin sur l'eau et les solutions salines ; si nous cherchons par ailleurs à évaluer la précision des mesures de ce dernier sur les liquides organiques, bien que cela soit assez difficile à déterminer, il paraît raisonnable de penser avec Lord Rayleigh, que les ellipticités mesurées par Jamin sont connues avec une erreur absolue de 0,0010 au moins. Il est donc impossible de se servir des nombres de Jamin pour tenter d'établir un rapprochement entre le phénomène de la polarisation elliptique par réflexion et les autres propriétés des corps étudiés.

Quant aux expériences de Lord Rayleigh, elles ont porté uniquement sur l'eau et l'alcool. De plus, elles ont été faites en lumière blanche, ce qui présente de graves inconvénients : l'ellipticité dépend certainement de la longueur d'onde, l'incidence brewstérienne en dépend également, ce qui complique le phénomène observé ; on ne peut donc mesurer qu'une ellipticité moyenne variant d'un corps à l'autre avec la dispersion de l'incidence brewstérienne. Lord Rayleigh évalue à 0,00010 l'erreur absolue possible dans ses mesures (pour une ellipticité de + 0,0004 dans le cas de l'eau) et il semble permis de dire qu'il n'a pu obtenir une telle précision que grâce à sa grande habileté expérimentale personnelle, et à la ténacité qu'il a déployée pour arriver à régler d'une manière définitive la question du sens de l'ellipticité dans le cas de l'eau.

Ainsi que l'avait noté M. Cotton [14], de nouvelles expériences plus précises étaient donc nécessaires ; elles paraissent d'ailleurs rendues possibles par les perfectionnements

apportés depuis Lord Rayleigh à la technique expérimentale :
1° Perfectionnement des sources de lumière, des arcs à mercure en particulier, qui permettent actuellement d'obtenir des faisceaux monochromatiques de grand éclat ; 2° Accroissement considérable de la précision des mesures d'ellipticités par l'introduction des méthodes à pénombre, déjà employées dans les mesures de polarimétrie simple

Objet et division de ce travail.— M. Cotton ayant mis à ma disposition, en vue de ces expériences, un très bel appareil de Chaumont pour la mesure des vibrations elliptiques, j'ai repris la question en me plaçant successivement à deux points de vue assez différents :

1° On pouvait tout d'abord reprendre simplement les expériences de Jamin et Lord Rayleigh, et déterminer avec la plus grande précision possible la valeur de l'ellipticité produite par réflexion sur des liquides variés : liquides organiques, eau, solutions salines diverses et à des concentrations différentes ; chercher les relations pouvant exister entre les ellipticités ainsi mesurées et les autres constantes physiques des corps étudiés.

2° Les couches grasses à la surface de l'eau ayant une influence considérable sur la polarisation elliptique produite, on pouvait étudier systématiquement de telles couches et essayer de relier les résultats obtenus par cette méthode à ceux obtenus à la suite des travaux récents sur les couches monomoléculaires ; on pouvait en particulier espérer obtenir des renseignements sur la structure de ces couches.

Nous verrons par la suite que, même en dehors de toute idée *a priori*, les résultats obtenus pour les solutions salines (premier point de vue) convenablement interprétés à la lumière des théories de Gibbs sur l'adsorption, conduisent tout naturellement à se placer au deuxième point de vue ; nous verrons également que cette distinction correspond à des différences essentielles quant à la nature du phénomène.

Le présent travail sera donc divisé en deux parties :

Dans la *première partie*, je décrirai le montage adopté et donnerai les résultats obtenus sur les liquides organiques, l'eau et les solutions salines. Ces résultats me conduiront à établir une relation étroite entre les ellipticités produites par réflexion à la surface des liquides purs, et les distances moyennes de séparation des molécules, déduites de l'étude des liquides aux rayons X ⁽¹⁾. Cette relation doit jouer un rôle dans la théorie du phénomène, au moins dans le cas des liquides purs.

Dans la *deuxième partie*, j'appliquerai la même méthode à l'étude des couches monomoléculaires d'acides gras. Je montrerai en particulier, qu'il y a identité de structure entre les couches formées par adsorption à la surface des solutions aqueuses d'acides gras renfermant un petit nombre d'atomes de carbone, et celles produites par extension directe à la surface de l'eau des molécules d'acides insolubles dans l'eau. Les ellipticités sont liées dans ce cas à la *longueur* des molécules, ce qui permet de vérifier l'hypothèse émise par Langmuir, de l'orientation verticale des molécules d'acides gras à la surface de l'eau.

Ce travail a été fait au Laboratoire des Recherches Physiques de la Sorbonne sous la direction de M. le professeur Cotton. J'adresse à M. Cotton l'hommage de ma profonde gratitude pour l'aide bienveillante qu'il m'a apportée et tous les conseils qu'il n'a cessé de me donner au cours de ce travail. M. le professeur Wallerant, directeur du Laboratoire de Minéralogie de la Sorbonne, et M. le professeur Mauguin, ont bien voulu m'accueillir dans leur laboratoire et mettre ses ressources à ma disposition, permettant ainsi l'achèvement de ce travail; qu'ils trouvent ici l'expression de ma vive reconnaissance. Je tiens également à témoigner ma gratitude

(¹) Dans le cas de molécules allongées, l'expérience montre que ces distances sont liées directement au diamètre des molécules.

au Conseil de la Faculté des Sciences, qui a bien voulu, à plusieurs reprises, m'accorder des bourses de la Fondation Commercy et de la Fondation Arconati-Visconti.

Enfin, je remercie cordialement tout le personnel du Laboratoire des Recherches Physiques, en particulier M. Aubert, Chef de travaux, et M. Andant, Assistant, pour les multiples services rendus pendant les années de vie commune au laboratoire.

CHAPITRE PREMIER

Méthode de mesures.

Conventions et définitions. — Soit CN (fig. 1) la normale à la surface libre S d'un liquide; IC un rayon incident, CR le

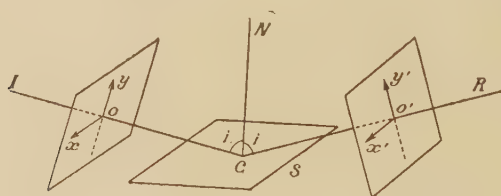


Fig. 1.

rayon réfléchi correspondant. Dans tout ce qui suivra, les axes adoptés pour définir les vibrations incidentes et réfléchies seront ceux indiqués par la figure; ils coïncident pour l'incidence rasante.

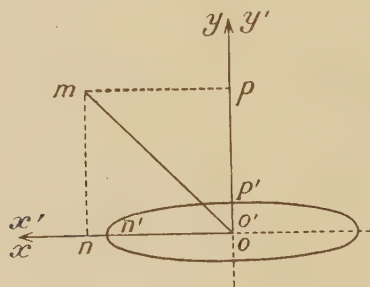


Fig. 2.

Soit Om (fig. 2) une vibration rectiligne incidente vibrant à 45° du plan d'incidence: $O'p' = a_p$, $O'n' = a_n$ les compo-

santes de la vibration après réflexion; d'après ce que nous avons vu dans l'introduction, sous l'incidence brewstérienne la composante réfléchie a_p n'est pas nulle, et il se produit entre les deux composantes réfléchies a_p et a_n une différence de phase égale à $\frac{3\pi}{2}$ avec le choix d'axes adopté; cette différence de phase transforme la vibration rectiligne incidente Om en une vibration elliptique dont le grand et le petit axe sont respectivement a_n et a_p , et dont le sens de parcours dépend du signe de cette différence de phase.

Avec Jamin et Lord Rayleigh, je dirai que la réflexion est *positive* si la composante a_n normale au plan d'incidence est en *avance* de $\frac{3\pi}{2}$ sur la composante a_p , parallèle à ce plan (c'est en particulier le cas de la réflexion métallique); la réflexion sera dite *négative* dans le cas contraire. Pour déterminer le sens de parcours de l'ellipse, on peut utiliser la représentation sphérique de Poincaré, ou encore la règle suivante énoncée par A. Cotton [*Recueil de Constantes* publié par la Société Française de Physique, p. 540, Paris, Gauthier-Villars]: dans le cas d'une réflexion positive, le sens de la vibration elliptique produite est celui dans lequel l'observateur doit faire tourner la vibration incidente pour l'amener à être parallèle à la normale au plan d'incidence, en tournant d'un angle aigu. Dans le cas particulier de la figure, une réflexion positive produira un rayon polarisé elliptiquement gauche, une réflexion négative un rayon polarisé elliptiquement droit; le sens de parcours serait inversé dans les deux cas si la vibration rectiligne incidente était située dans l'autre quadrant.

Le problème posé: mesure du rapport $K = \frac{a_p}{a_n}$ des amplitudes réfléchies sous l'incidence brewstérienne, et détermination du signe de la différence de phase existant entre ces amplitudes, se trouve donc ramené à la mesure de l'ellipticité d'une vibration elliptique et à la détermination du sens

de parcours de l'ellipse. Le rapport K est trop petit pour qu'on puisse faire la mesure en partant d'une vibration incidente à 45° du plan d'incidence; on part donc d'une vibration incidente Om (fig. 3) faisant un angle θ très grand

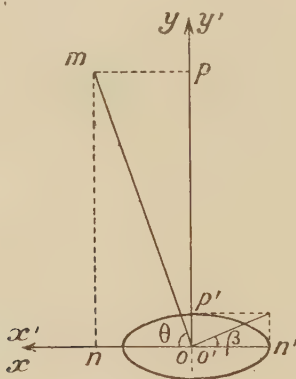


Fig. 3.

avec l'axe horizontal Ox (dans mes expériences, $\theta = 86^\circ$); si β est l'ellipticité de la vibration produite dans ces conditions, un raisonnement simple montre que le rapport K cherché est donné par la formule :

$$K = \frac{\operatorname{tg} \beta}{\operatorname{tg} \theta}$$

Mesure de β . — Pour mesurer β je me suis servi de l'appareil de Chaumont ⁽¹⁾. J'ai employé la méthode de Stokes. Si μ et μ' sont les lectures faites sur le cercle extérieur, ν et ν' les lectures correspondantes sur le cercle intérieur, et β_0 l'ellipticité propre des plages, l'ellipticité β de la vibration est donnée par la formule :

$$\cos 2\beta = \frac{\sin(\nu - \nu')}{\sin(\mu' - \mu)} \cos 2\beta_0.$$

⁽¹⁾ Pour des détails sur l'appareil de Chaumont, je renvoie le lecteur au mémoire de ce dernier [13].

Par hasard, l'ellipticité propre des plages β_0 était nulle pour la radiation et la pénombre employées. Cette méthode a le grand avantage de ne pas exiger un étalonnage du compensateur; j'ai donc pu employer comme compensateur une lame quart d'onde pour $\lambda = 578$ tout en me servant comme source de lumière de la radiation verte $\lambda = 546$.

Par suite de la difficulté d'obtenir des plages immergées qui soient bien à vision directe, et des plages recouvertes dont les verres soient bien exempts de trempe, je me suis servi de plages nues. Pour éviter les erreurs provenant des réflexions multiples à l'intérieur des lames nues constituant ces plages, les pointés étaient répartis dans les huit positions secondaires que l'on peut déduire des deux positions principales de l'appareil par des rotations de 180° , soit de l'ensemble de l'analyseur, soit seulement du système de plages.

Conditions imposées au faisceau. — Pour avoir de bonnes extinctions avec les polariseurs à champ normal employés, une première condition était à remplir : l'angle maximum fait par les rayons constituant le faisceau lumineux et l'axe de celui-ci ne devait pas dépasser 1° .

Il y avait une autre condition à remplir, imposée par le phénomène étudié, et tenant à la variation rapide de K et surtout de la différence de phases avec l'incidence, au voisinage de l'incidence brewstérienne. Le faisceau lumineux entrant dans un analyseur est d'une façon générale défini par deux diaphragmes : l'un situé dans le plan des plages P (fig. 4 *a*), l'autre S situé le plus souvent à une distance finie des plages P . Si l'on considère les deux faisceaux s'appuyant sur le contour de S et allant converger respectivement en deux points diamétralement opposés m et n des plages P , les rayons moyens xm et xn de ces deux faisceaux feront un certain angle avec l'axe général xy de l'appareil et seront situés de part et d'autre de celui-ci; dans le cas de la

réflexion, si les points m et n sont situés dans le plan d'incidence, les deux faisceaux convergent respectivement en m et n se réfléchissant sous des incidences moyennes différentes seront traités différemment par la réflexion; ils seront, par suite, doués après réflexion d'états de polarisation différents et seront inégalement traités par l'analyseur: tout pointé deviendra impossible. Pour s'affranchir de cette difficulté, il faut rejeter le diaphragme S à l'infini; les rayons moyens des divers faisceaux s'appuyant sur S à l'infini et convergeant aux divers points des plages P deviendront alors (fig. 4 *b*) tous parallèles à l'axe général xy de l'appareil et seront tous

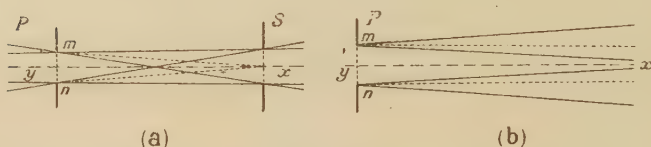


Fig. 4.

doués après réflexion du même état de polarisation. Si la convergence du faisceau n'est pas trop grande, on montre facilement que l'analyseur mesure encore un « état de polarisation moyen », l'effet de la convergence étant d'introduire un peu de lumière parasite dans l'appareil ⁽¹⁾. Il restera à s'assurer que l'état de polarisation moyen mesuré est bien le même que l'état de polarisation du rayon moyen du faisceau. Nous verrons par la suite que la convergence du faisceau utilisé dans mes mesures est de $17'$; dans ces conditions, le calcul ⁽²⁾ montre que l'erreur faite de ce chef sur K ne dépasse pas 5×10^{-6} .

⁽¹⁾ En employant un raisonnement analogue à celui fait par Chaumont, page 144 de son premier mémoire.

⁽²⁾ Fait en utilisant des mesures de l'ellipticité donnée par le benzoate d'éthyle, pour diverses incidences au voisinage de l'incidence brewstérienne.

Planche I
(THÈSE CH. BOUHET)

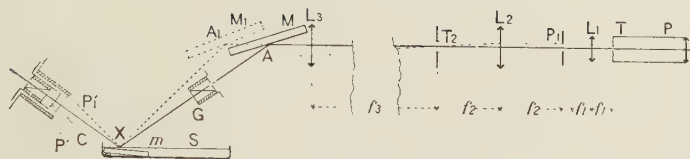


Fig. 5.

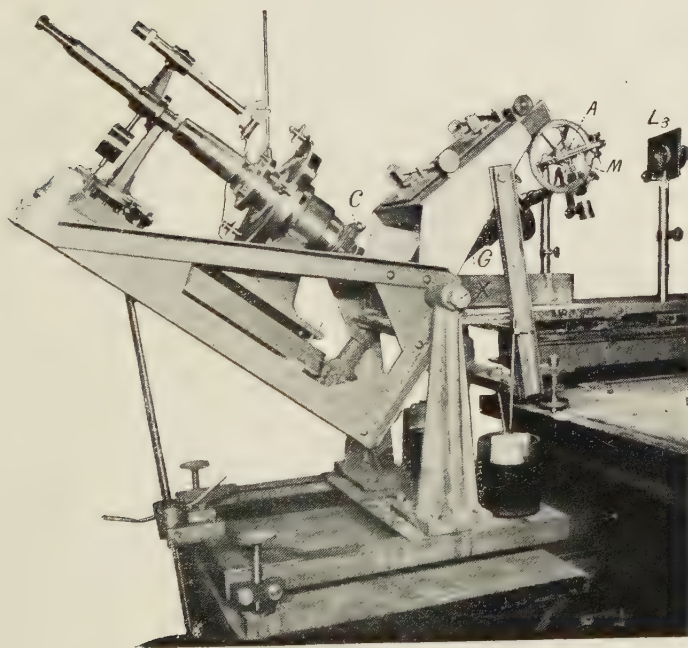


Fig. 6.

MASSON ET Cie.

Description du montage (fig. 5 et 6). — J'ai employé comme source de lumière un arc à mercure à grand éclat de A. Cotton ⁽¹⁾[15]. Une image de l'arc est projetée sur le trou d'entrée d'un monochromateur de G. Bruhat, qui en donne une image monochromatique sur le trou de sortie T. Toutes mes expériences ont été faites avec la radiation verte $\lambda = 546$.

Le faisceau ainsi défini par l'objectif P du collimateur de sortie et le trou T, est repris par un système de trois lentilles $L_1L_2L_3$, de distances focales respectives :

$$f_1 = 33 \text{ mm.} \quad f_2 = 195 \text{ mm.} \quad f_3 = 93 \text{ cm.}$$

disposées comme l'indique la figure; il se réfléchit sous l'incidence voulue grâce au miroir M mobile autour de l'axe horizontal A perpendiculaire au faisceau; il traverse le polariseur G, se réfléchit sur la surface S du liquide étudié, et pénètre ensuite dans l'appareil de Chaumont, indiqué schématiquement sur la figure par son compensateur C et ses plages P'. Un petit miroir incliné *m* en verre rouge ou noir, placé au fond de la cuve, empêchait la réflexion irrégulière par le fond de la cuve du faisceau pénétrant dans le liquide.

L'ensemble des trois lentilles, dont les deux dernières forment un système afocal, donne du trou T (et par suite de l'arc) une image définitive rejetée à l'infini, et de l'objectif P par l'intermédiaire de son image P₁, une image définitive de 18 mm. de diamètre sur les plages P' de l'analyseur, au

(¹) Cet arc convient parfaitement pour la polarimétrie. Une goutte de mercure passe toutes les deux minutes environ de la cathode à l'anode, interrompant l'arc qui se rallume aussitôt; il faut faire les pointés immédiatement après le passage de la goutte, au moment où la tension aux bornes de l'arc et l'éclat sont maxima. L'intervalle de deux minutes entre les extinctions périodiques de l'arc est suffisant pour faire un pointé, viser les cercles, et noter ses résultats.

foyer image de L_3 ⁽¹⁾. L'image intermédiaire T_2 de T , qui se trouve au foyer-objet de L_3 , a un diamètre de 4 mm. 6 ; l'angle maximum fait par les rayons entrant dans l'analyseur et l'axe de celui-ci est donc de $\frac{4,6}{930} = 0,00494$, soit $17' 1/2$. Ce dispositif permet donc bien au faisceau de remplir les conditions qui lui étaient imposées ; il a de plus l'avantage de faire former sur les plages P' une image de l'objectif P qui est uniformément éclairée, même si le trou T ne l'est pas ⁽²⁾.

Afin de pouvoir étudier des liquides divers, pour lesquels les incidences brewstériennes sont par suite différentes, le polariseur et l'appareil de Chaumont étaient mobiles autour d'un axe commun X , perpendiculaire au plan d'incidence, et situé dans le plan de la surface liquide réfléchissante ; le miroir mobile M était porté par un goniomètre à cercle vertical pouvant se déplacer sur un banc d'optique horizontal et parallèle à l'axe général du faisceau. Pour travailler sous des incidences différentes, il suffisait de déplacer le miroir en M_1 sur le banc en lui donnant, ainsi qu'au polariseur et à l'analyseur, l'inclinaison convenable ; la différence de parcours entre AA_1X et AX pouvait être rattrapée en déplaçant l'analyseur le long du faisceau réfléchi et en l'amenant à la position P'_1 voulue.

La plupart des nombreux réglages nécessités par ce montage pouvaient être faits d'une façon commode et précise par autocollimation, en observant l'image de retour du dia-

(¹) Des plages de grand diamètre me permettaient de diminuer l'angle de convergence du faisceau sur les plages, tout en gardant le même éclat pour celui-ci.

(²) Cette disposition des images qui est toujours la meilleure, d'une manière générale, était absolument imposée dans le cas actuel par la petitesse des dimensions de la tache lumineuse de l'arc employé.

phragme T_2 donnée par la lentille L_3 ⁽¹⁾. Par le même procédé, on pouvait également obtenir le zéro de l'angle d'incidence, en disposant le miroir M à 45° , et en faisant se réfléchir le faisceau ainsi rendu vertical sur un bain de mercure ⁽²⁾. Un déplacement de 0 mm. 5 dans la position de l'image de retour en T_2 était facilement observable ; la précision de tous ces réglages était donc de l'ordre de la minute ⁽³⁾. Le cercle du goniomètre permettait d'évaluer la demi-minute, l'erreur maxima théorique sur l'angle d'incidence était donc de $2'$ ⁽⁴⁾.

Pour éviter les oscillations de la surface liquide, la plate-

⁽¹⁾ Le miroir M devait être parallèle à l'axe de rotation A du goniomètre. L'axe A lui-même devait être horizontal et perpendiculaire au faisceau issu de L_3 . L'axe de rotation X , commun au polariseur et à l'analyseur, devait être normal au plan d'incidence. Les axes du polariseur et de l'analyseur devaient être perpendiculaires à l'axe X et rencontrer ce dernier au même point. Les lames cristallines et les faces des prismes devaient être normales au faisceau.

⁽²⁾ Le bain de mercure employé était analogue à celui utilisé par les astronomes. La cuve contenant le mercure consistait en une calotte sphérique de très grand rayon et de quelques millimètres de flèche, tournée dans une feuille épaisse de cuivre rouge ; la cuve étant au préalable amalgamée avec du nitrate mercurique, le mercure mouille parfaitement le métal, ce qui permet d'obtenir une couche de mercure très mince absolument insensible aux trépidations.

⁽³⁾ Précision plus que suffisante ; la plupart des erreurs de réglage de l'appareil interviennent seulement au second ordre.

⁽⁴⁾ Précision très suffisante, par suite des légères déviations produites par le polariseur dont les faces d'entrée et de sortie n'étaient pas rigoureusement parallèles, et surtout par suite des variations de température qui agissent d'une manière très notable sur l'incidence brewstérienne.

J'ai donc laissé complètement de côté la question de la distinction faite par certaines théories, entre l'incidence brewstérienne i_0 définie par la relation $\operatorname{tg} i_0 = n$, et l'incidence principale, pour laquelle la différence de phase est égale à $\frac{3\pi}{2}$; la différence entre ces deux angles d'incidences n'atteint certainement pas $1'$ dans le cas des liquides, et se trouvait par suite impossible à déceler.

forme supportant la cuve était suspendue par quatre fils d'acier à des madriers ayant leurs points d'appui sur les murs du laboratoire ; la liaison entre les fils de suspension et les madriers était faite par l'intermédiaire d'amortisseurs coniques en caoutchouc. La plateforme était lestée avec des feuilles de plomb ; pour éviter les oscillations de la plateforme, celle-ci était munie d'amortisseurs plongeant dans des vases contenant de l'huile de ricin posée sur le socle de l'appareil (ces amortisseurs sont bien visibles sur la figure 6). Dans ces conditions, les trépidations venant de l'extérieur, et celles produites par le maniement de l'appareil, n'avaient aucune action sur la surface du liquide.

Lunette d'observation. — La lunette d'observation doit donner des plages une image d'un diamètre angulaire convenable à une distance commode pour la vision (le mieux est de la rejeter à l'infini), et du diaphragme à l'infini (image de l'arc) une image servant d'anneau oculaire, du plus grand diamètre possible⁽¹⁾.

Étant donné la petitesse de l'angle de convergence du faisceau sur les plages, j'ai été amené à modifier la lunette primitive employée par Chaumont, utilisable seulement pour un observateur très myope ; j'ai adjoint à l'oculaire divergent existant déjà, un verre de l'œil convergent destiné à rejeter l'image des plages à l'infini.

Le fonctionnement de la lunette est le suivant (fig. 7) : L'objectif λ_1 a son foyer objet Φ_1 situé sur les plages P ; il en donne donc une image rejetée à l'infini, et donne du diaphragme à l'infini une image I de très petit diamètre, à son foyer image Φ'_1 . Cette image est reprise par l'ensemble des

⁽¹⁾ Ces deux conditions ne sont pas indépendantes ; quel que soit le système de lunette employé, le produit du diamètre de l'anneau oculaire par le diamètre angulaire sous lequel on voit les plages est une constante, égale au produit du diamètre des plages par l'angle de convergence du faisceau sur celles-ci.

lentilles λ_2 (divergente) et λ_3 (convergente) formant un système afocal (lunette de Galilée retournée), le foyer objet Φ_3 de λ_3 étant confondu avec le foyer image Φ'_2 de λ_2 .

L'ensemble de ces deux lentilles donne de I une image qui servira d'anneau oculaire, et dont le diamètre ne dépend que du rapport $\frac{\varphi_3}{\varphi_2}$ des distances focales ; il suffit de choisir convenablement ce rapport pour avoir un anneau oculaire du

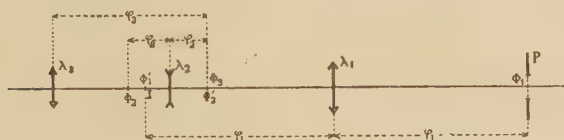


Fig. 7.

diamètre voulu. La position de cet anneau oculaire dépend uniquement de la place du foyer objet Φ_2 de λ_2 par rapport à I ; en particulier, si l'on déplace l'ensemble $\lambda_2\lambda_3$ de façon à amener le foyer objet Φ_2 de λ_2 un peu au delà de I, l'anneau oculaire pourra se former sur la lentille λ_3 . La lunette aura alors une longueur minima, sensiblement égale à :

$$\varphi_1 + 2\varphi_2 + \varphi_3 \quad (\varphi_2 \text{ est négatif}).$$

Les données numériques relatives à la lunette utilisée dans mes expériences sont les suivantes :

$$\varphi_1 = 16 \text{ cm.} \quad \varphi_2 = -4 \text{ cm.} \quad \varphi_3 = 20 \text{ cm.}$$

La convergence sur les plages étant 0,00494, l'image I a un diamètre $0,00494 \times 16 = 0,08 \text{ cm.}$, et l'anneau oculaire un diamètre $\frac{0,08 \times 20}{4} = 0 \text{ cm. } 4.$

Les plages ayant un diamètre de 1 cm. 8, le diamètre apparent ω sous lequel elles sont vues dans la lunette est donné par la relation $1,8 \times 0,00494 = 0,4 \times \omega$, d'où $\omega = 0,022$, soit 1°16', diamètre apparent qui convient très bien pour l'observation de plages à quatre secteurs.

La longueur de la lunette est $16 - 8 + 20 = 28$ cm., longueur permettant commodément le maniement des cercles de l'appareil,

Précision des mesures. — La quantité K à déterminer est donnée par la relation $K = \frac{\operatorname{tg} \beta}{\operatorname{tg} \theta}$.

Les angles θ devant être grands pour obtenir une ellipticité mesurable, l'erreur sur K provenant de la détermination de θ pourrait être très grande. Le zéro des azimuts θ était obtenu en déterminant l'azimut de la vibration rectiligne incidente pour lequel l'ellipticité produite par réflexion sur du mercure était nulle; il pouvait être déterminé à $1'$ près. Le cercle du polariseur donnait la minute; θ était donc connu avec une erreur maxima de $2'$. Pour éliminer complètement cette erreur, les pointés étaient toujours faits pour les deux positions symétriques $+\theta$ et $-\theta$ du polariseur.

Reste l'erreur venant de la détermination de β . Il semblerait à première vue que cette erreur soit d'autant plus petite que θ et par suite β sont plus grands. En fait, lorsque θ varie, l'éclat du faisceau varie comme $\cos^2 \theta$, et l'on sait que les erreurs de pointés faites dans les mesures à pénombre sont inversement proportionnelles à la racine carrée de l'éclat du faisceau; dans ces conditions, le calcul montre que l'erreur absolue faite sur K est indépendante, théoriquement, de l'azimut θ de la vibration rectiligne incidente. L'expérience seule pourra décider quel est l'azimut le plus favorable.

Après plusieurs essais, je me suis arrêté à l'azimut $\theta = \pm 86^\circ$. Le rapport de l'éclat du faisceau réfléchi à celui du faisceau incident est seulement de $1/2500^e$ dans le cas de l'eau; il est encore seulement de $1/1000^e$ pour les liquides d'indice 1,6. Des éclats lumineux aussi faibles exigent l'emploi d'angles de pénombre très élevés; après plusieurs essais, j'ai adopté une pénombre de 12° environ.

Les valeurs de K étaient obtenues à la suite de 32 pointés pour chacun des azimuts du polariseur, soit 64 pointés au total. Dans ces conditions ($\theta = \pm 86^\circ$, pénombre 12°) l'erreur moyenne faite sur $\nu' - \nu$, évaluée à partir d'une quarantaine de mesures diverses de K , est de $6'40''$, conduisant à une erreur moyenne sur β de $3'20''$ ⁽¹⁾. La différence moyenne entre les deux valeurs de β obtenues pour les deux positions symétriques du polariseur est de $2'$; β doit donc être connu avec une erreur moyenne de l'ordre de $1' \frac{1}{2}$, ce qui nous conduit à une erreur moyenne sur K de l'ordre de 0,00003.

(1) Les valeurs de $\mu' - \mu$ étant voisines de 90° , et n'intervenant dans la valeur de K que par leurs sinus, les erreurs venant de la mesure de $\mu' - \mu$ n'interviennent qu'au second ordre.

Les erreurs faites sur $\mu' - \mu$ étaient un peu supérieures à celles faites sur $\nu' - \nu$ pour la raison suivante : si l'on déplace l'œil latéralement derrière la lunette, il peut arriver que la pupille diaphragme en partie l'anneau oculaire, ce qui revient à utiliser des faisceaux réfléchis sous des incidences moyennes légèrement différentes ; la variation rapide de la différence de phase par réflexion avec l'incidence entraînera par suite des changements appréciables de l'orientation de l'axe de la vibration elliptique réfléchie avec la position de l'œil. Avec un peu d'habitude, on finit néanmoins par faire d'assez bon pointés, l'erreur moyenne sur $\mu' - \mu$ est de l'ordre de $8'$.

CHAPITRE II

Etude de quelques liquides purs

I. Etude de l'eau

En premier lieu, j'ai étudié l'eau. Il était indispensable, en effet, d'éclaircir d'une manière définitive la question du sens de l'ellipticité produite par réflexion à la surface de l'eau, qui avait été posée par les expériences de Jamin et de Lord Rayleigh. L'eau permettait aussi de comparer l'efficacité des divers modes de nettoyage de la surface.

1° Nettoyage de la surface par essuyage. — Je me suis servi tout d'abord du procédé de nettoyage indiqué par H. Devaux, consistant à essuyer la surface en y passant un papier fin.

L'eau est contenue dans une cuve rectangulaire très allongée (fig. 5 et 6), placée de telle façon que la réflexion se produise près d'une des extrémités de la cuve; la très petite quantité de matières grasses qui pourrait rester sur la surface après l'essuyage se trouve accumulée à l'autre extrémité de la cuve et ne gêne pas.

Des expériences préliminaires, faites rapidement, sans chercher à atteindre une grande précision, m'ont d'abord montré que l'ellipticité produite par une surface d'eau non nettoyée, était presque toujours négative, variable d'une expérience à l'autre, pouvant atteindre la valeur $-0,00100$ et plus. Dans ces conditions, un seul essuyage suffisait à renverser complètement le sens de l'ellipticité, qui atteignait une valeur comprise en général entre $+0,00030$ et $+0,00040$. Ces premiers résultats étaient tout à fait analo-

gues à ceux obtenus par Lord Rayleigh ; ils montraient, par ailleurs, l'efficacité du mode de nettoyage employé.

J'ai donc entrepris une série d'expériences précises en employant ce même mode de nettoyage. Les valeurs suivantes ont été obtenues en essuyant la surface *avant chaque pointé* ; chaque valeur de K est la moyenne de 64 pointés.

a) *Eau distillée* contenue depuis longtemps dans un flacon :

$$K = + 0,00034 \quad (t = 15^{\circ}4);$$

b) *La même eau*, abandonnée à l'air pendant 5 heures sans protection après les expériences précédentes :

$$K = - 0,00095 \quad (t = 15^{\circ}5);$$

c) *Nouvelle eau* fraîchement distillée :

$$K = + 0,00040_5 \quad (t = 15^{\circ});$$

d) *La même eau*, nouvelle mesure :

$$K = + 0,00033_5 \quad (t = 15^{\circ}).$$

Les différences entre les valeurs obtenues pour les surfaces d'eau propre étaient supérieures aux erreurs prévues, et ne pouvaient pas être attribuées à une contamination accidentelle de la surface. A la suite d'expériences faites sur des solutions de chlorure de zinc (voir au chapitre III), j'ai été amené à soupçonner, soit une influence des gaz dissous, soit plutôt l'influence de matières étrangères apportées par le papier à la suite des nombreux essuyages de la surface.

Pour élucider la question, j'ai fait une série de mesures sur une même eau distillée, soumise à une ébullition prolongée pour chasser les gaz dissous immédiatement avant d'être versée dans la cuve.

Le tableau suivant donne les valeurs de K successivement obtenues ; j'ai porté dans une première colonne le nombre d'heures écoulées depuis le moment où l'eau a été soumise à

l'ébullition et versée dans la cuve ; dans une deuxième colonne, est indiqué le nombre total d'essuyages auquel a été soumise la surface depuis le début de la série de mesures. Chaque valeur de K est calculée à partir de la moyenne de 32 pointés pour chacun des azimuts $+ 86^\circ$ et $- 86^\circ$, soit 64 pointés au total.

Exposition à l'air	Nombre d'essuyages	Température	$K \times 10^5$
Heures			
1	40	17 ⁰ 5	+ 36,5
25	80	16 ⁰ 8	36
80	120	16 ⁰ 6	31
100	200	16 ⁰ 8	31
149	280	16 ⁰ 5	33

Les résultats indiqués ci-dessus ont été obtenus avec une eau distillée depuis longtemps et qui avait séjourné dans une tourie avant son emploi. Par suite, j'ai fait une deuxième série de mesures sur une eau redistillée en présence de permanganate de potassium, pour détruire toute trace de matières organiques, immédiatement avant de la soumettre à l'ébullition. Les résultats obtenus ont été les suivants :

Exposition à l'air	Nombre d'essuyages	Température	$K \times 10^5$
Heures			
4	80	17 ⁰ 5	+ 41,5
52	160	17 ⁰ 1	38,5
77	240	17 ⁰ 7	37
124	320	18 ⁰ 5	36,5
Nouvelle ébullition	400	19 ⁰	34,5

1° La diminution nette d'ellipticité observée, dans les deux séries précédentes, n'est pas due semble-t-il à l'influence des

gaz dissous (dernière mesure de la deuxième série), mais doit être attribuée à un apport de matières étrangères par le papier, au cours des très nombreux essayages auxquels a été soumise la surface ;

2° Les résultats plus faibles trouvés dans la première série peuvent s'expliquer par la présence de faibles quantités de matières organiques dans l'eau, distillée depuis assez longtemps (nous verrons par la suite qu'il suffit, en effet, de 1 mg. d'acide C³ n. par litre pour abaisser l'ellipticité de 0,00005) ;

3° Pour les eaux les plus propres employées, l'ellipticité observée à la suite d'un nombre pas trop élevé d'essayages doit être comprise entre :

$$+ 0,00040 \quad \text{et} \quad + 0,00042.$$

2. *Nettoyage par renouvellement de la surface.* — J'ai utilisé un dispositif analogue à celui employé antérieurement

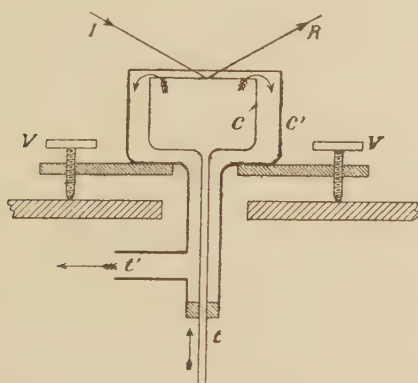


Fig. 8.

ment par Marangoni. Il consiste (fig. 8), en deux récipients concentriques C et C' en verre, de forme cylindrique; l'eau arrive par le tube *t* au centre du vase intérieur C, de 8 cm. de diamètre; elle le remplit, déborde dans le vase exté-

rieur C', et est évacuée par le tube de grand diamètre t' . Les bords du vase C ont été usés à l'émeri, de façon que toute la tranche soit bien située dans un même plan. Avant chaque série de mesures, le récipient C est nettoyé soigneusement avec le mélange sulfo-chromique, pour détruire toute trace de matière grasse et assurer un très bon mouillage entre l'eau et la tranche de la cuve; celle-ci est mise dans un plan horizontal au moyen des vis v .

Dans ces conditions, l'eau arrivant par le centre s'écoule sur tout le pourtour du vase, ce qui produit un excellent balayage de la surface. Le courant d'eau est interrompu juste le temps nécessaire pour faire un pointé, il est rétabli entre chaque pointé.

Trois séries, de chacune 64 pointés faits avec le plus grand soin, m'ont donné les valeurs de K suivantes :

Température	K	Moyenne
14°2	+ 0,00040 ₃	
14°7	+ 0,00039 ₃	+ 0,00040 ₁
14°5	+ 0,00040 ₇	

Conclusion. — L'ensemble des résultats obtenus dans cette étude nous conduit aux conclusions suivantes :

1° L'ellipticité produite par réflexion, sous l'incidence brewstérienne, à la surface de l'eau, est égale à :

$$K = + 0,00040 \quad \text{à } 14^{\circ}5.$$

Cette valeur, déduite des mesures très concordantes faites en renouvelant constamment la surface du liquide, doit être connue avec une erreur absolue ne dépassant pas très probablement $\pm 0,00001$;

2° Les résultats des expériences de Lord Rayleigh sont entièrement confirmés. En particulier, l'ellipticité dans le cas de l'eau est *positive*, et non négative, ainsi que l'avait annoncé Jamin. La valeur négative élevée, $K = - 0,00577$

donnée par lui, est due à une contamination de la surface, contamination pratiquement impossible à éviter sans des précautions spéciales;

3° Le nettoyage de la surface avec un papier fin donne de bons résultats, à condition d'éviter un très grand nombre d'essuyages.

II. Etude de quelques liquides organiques

J'ai étudié l'ellipticité produite par réflexion à la surface d'un certain nombre de liquides organiques, tant pour vérifier les résultats obtenus par Jamin, que pour rechercher les relations possibles entre l'ellipticité et d'autres propriétés des liquides étudiés (composition chimique, tension superficielle, etc.).

Détails expérimentaux. — Les corps organiques sont en général de bons dissolvants des corps gras; de plus, leur tension superficielle est généralement faible; dans ces conditions, une contamination de la surface par des matières grasses ne paraissait pas à craindre. Je me suis donc contenté d'essuyer la surface du liquide avec un papier fin une seule fois avant chaque série de pointés. J'ai vérifié d'ailleurs, sur le benzène, l'alcool, et le nitrobenzène (expériences 6-7, 22-23, 27-28, du tableau I), que l'on obtenait des valeurs de K très voisines, soit en nettoyant très soigneusement la surface du liquide à chaque pointé, soit au contraire sans aucun nettoyage, après une exposition du liquide à l'air pendant plusieurs heures sans protection.

Toutes les mesures ont été faites en utilisant la raie verte du mercure $\lambda = 546$.

Le tableau I donne les résultats obtenus. Les indices de réfraction pour la raie 546 portés dans le tableau ont été mesurés au réfractomètre de Pulfrich; ils ont servi à calculer l'incidence brewstérienne pour chaque liquide. En regard des valeurs de K , j'ai inscrit les nombres donnés par Jamin, ainsi que ceux publiés par Raman et Ramdas. J'ai indiqué également les tensions superficielles des liquides à la température de l'expérience, calculées à partir des données rassemblées par W. D. Harkins [33], et les valeurs de la biréfringence magnétique, publiées par A. Cotton et H. Mouton [16].

TABLEAU I

Corps étudiés	Température	n_{546}	$K \times 10^5$	Valeurs de Jamin	Valeurs de Ramdas	Tension superf. σ (1)	Biréfr. magnétique
1. Iodure de méthylène . . .	18 ⁰	1,7495	+221 (2)			50,7	-12,3
2. Anéthol. . . .	22 ⁰	1,5633	163	+ 231 (3)		35,7	+74,1
3. Bromonaphtalène . . .	17 ⁰⁵	1,6680	139			44,6	+99
4. Bromoforme . . .	19 ⁰	1,6025	138			41,5	- 6,8
5. Styrolène . . .	19 ⁰²	1,5494	133				+36,8
6. Benzène . . .	13 ⁰	1,5089	132		+107	29,8	+23
7. Benzène (non nettoyé) (4) . . .	15 ⁰	»	131,5			»	»
8. Xylène-Para . . .	14 ⁰⁶	1,5026	129			29,0	+26,6
9. » Ortho . . .	17 ⁰	1,5115	127			29,3	+27,8
10. Tétrachlor. de carbone . . .	12 ⁰⁵	1,4681	126		84	26,9	0
11. Quinoléine. . .	14 ⁰⁹	1,6373	125,5			44,8	+83
12. Xylène-Méta . . .	18 ⁰⁷	1,5023	123,5		202	29,1	+25
13. Cyclohexane . . .	16 ⁰⁵	1,4295	121			27,0	
14. Anisol . . .	21 ⁰⁷	1,5207	118,5			35,0	+22,2
15. Cinnamate d'éthyle . . .	21 ⁰⁵	1,5554	114,5			37,3	+60
16. Dibromure d'éthylène . . .	17 ⁰⁶	1,5443	114,5	+ 185		38,4	- 7,1
17. Benzoate de benzile . . .	21 ⁰⁵	1,5742	109			43	+38,4
18. Alcool C ⁸ n . . .	17 ⁰⁷	1,4256	102			27,7	
19. Acétate d'éthyle . . .	15 ⁰⁹	1,3757	99	+ 117		24,8	
20. Acide C ⁹ n. (5) . . .	18 ⁰²	1,4362	98,5				
21. Benzoate d'éthyle . . .	16 ⁰²	1,5112	98	+ 188		35,4	+37
22. Alcool éthylique . . .	16 ⁰	1,3625	92,5	+ 208	66	22,6	
23. Alcool (non nettoyé) (4) . . .	»	»	90,5			»	»
24. Acide oléique . . .	14 ⁰⁹	1,4653	91,5		210	32,5	
25. Acide acétique (5) . . .	21 ⁰⁴	1,3737	91			27,5	
26. Oxalate d'éthyle . . .	22 ⁰⁵	1,4113	86,5	+ 154		32,5	
27. Nitrobenzène . . .	16 ⁰⁷	1,5614	76		131	43,9	+100
28. Nitrobenzène (non nettoyé) . . .	»	»	80			»	»
29. Glycérine . . .	15 ⁰	1,4733	64	0		66	
30. Eau . . .	14 ⁰⁵	1,3345	+ 40	- 577	+ 57	73,7	

(1) Tension superficielle calculée pour la température de l'expérience.

(2) Nous verrons par la suite que la valeur de K relative à l'iodure de méthylène paraît anormalement grande; il est possible que ceci soit dû à la présence d'iode libre. Malgré plusieurs décolorations au bisulfite, suivies de distillations sous pression réduite, l'iodure employé était faiblement teinté en violet, montrant la présence d'iode libre.

TABLEAU I (suite)

Formules des corps	$\sqrt[3]{\frac{m}{d}}$ en Å	e limites (Drude) en Å	d (rayons X) en Å	$K \times 10^5$ $\frac{K}{d}$	Auteurs pour d
1. HC^{212}	5,06	7	4,15	53,3	53
2. $\text{C}^6\text{H}^4 \begin{cases} (\text{OCH}^3)_1 \\ (\text{CH} = \text{CH} - \text{CH}^3)_1 \end{cases}$	6,29	6,95			
3. $\text{C}^{10}\text{H}^7\text{Br}$	6,11	4,95			
4. CHB^3r	5,25	5,50			
5. $\text{C}^6\text{H}^5 - \text{CH} = \text{CH}^2$	6,22	5,80	4,89	27,2	39
6. C^8H^6	5,29	6,25	4,70	28,1	39-66
7. »	»	»	»	»	»
8. $\text{C}^8\text{H}^4 = (\text{CH}^3)_{1,4}^2$	5,90	6,20	5,17	25	66
9. $\text{C}^8\text{H}^4 = (\text{CH}^3)_{1,2}^2$	5,86	6,00	5,49	23,1	66
10. C Cl^4	5,43	6,50	4,93	25,6	39
11. $\text{C}^8\text{H}^7\text{N}$	5,81	4,70	4,23	29,7	65
12. $\text{C}^8\text{H}^4 = (\text{CH}^3)_{1,3}^2$	5,89	5,95	5,33	23,2	66
13. C^6H^{12}	5,64	6,80	5,05	24	39-66
14. $\text{C}^6\text{H}^5 - \text{OCH}^3$	5,65	5,50			
15. $\text{C}^6\text{H}^5 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CO}^2 - \text{C}^2\text{H}^5$	6,51	4,95			
16. $\text{CH}^3\text{Br} - \text{CH}^2\text{Br}$	5,22	5,05			
17. $\text{C}^6\text{H}^5 - \text{CO}^2 - \text{CH}^2 - \text{C}^6\text{H}^5$	6,81	4,55	4,72	23,1	41-64
18. $\text{CH}^3 - (\text{CH}^2)^5 - \text{CH}^2\text{OH}$	6,39	5,80	4,48	22,8	39
19. $\text{CH}^3 - \text{CO}^2 - \text{C}^2\text{H}^5$	5,86	6,50	4,31	23,2	64
20. $\text{CH}^3 - (\text{CH}^2)^7 - \text{CO}^2\text{H}$	6,57	5,50	4,56	21,6	39-50
21. $\text{C}^6\text{H}^5 - \text{CO}^2 - \text{C}^2\text{H}^5$	6,20	4,55	4,52	21,6	41-65
22. $\text{CH}^3 - \text{CH}^2\text{OH}$	4,59	6,20	4,15	22,3	40-41
23. »	»	»	»	»	»
24. $\text{CH}^3 - (\text{CH}^2)^7 - \text{CH} = \text{CH} - (\text{CH}^2)^7 - \text{CO}^2\text{H}$	8,05	4,70	4,60	19,9	39-41
25. $\text{CH}^3 - \text{CO}^2\text{H}$	4,57	5,90	4,19	21,7	50
26. $\text{CO}^2\text{C}^2\text{H}^5 - \text{CO}^2\text{C}^2\text{H}^5$	5,59	5,10			
27. $\text{C}^6\text{H}^5 - \text{NO}^2$	5,54	3,25			
28. »	»	»			
29. $\text{CH}^2\text{OH} - \text{CHOH} - \text{CH}^2\text{OH}$	4,95	3,25	4,44	14,4	39-40
30. H^2O	3,20	2,90	3,05	13,1	40

(3) Les liquides étudiés par Jamin étaient presque tous des essences. La valeur +231 portée ici est relative à l'essence d'anis dont l'anéthol forme la plus grande partie.

(4) Les mesures 7, 23, 28, ont été faites uniquement pour un seul des azimuts du polariseur.

(5) La série complète des acides gras de C^2 à C^8 sera étudiée à part un peu plus loin.

Considérations générales sur les résultats. — Les valeurs de K relatives aux liquides organiques sont toutes *positives*, ainsi que l'avait déjà trouvé Jamin, mais il existe des différences sensibles entre ses nombres et les miens. Ceci n'a rien de très étonnant : nous avons déjà vu que l'on pouvait, avec Lord Rayleigh, estimer à 0,001 l'erreur absolue faite par Jamin dans ses mesures.

Raman et Ramdas [55] ont obtenu pour K des valeurs, portées dans le tableau I, qui présentent des écarts notables avec celles obtenues dans mes propres expériences. Ces auteurs ont employé la même méthode que Lord Rayleigh, mais ils ne disposaient pas de prismes à champ normal : dans ces conditions, l'emploi de nicols doit provoquer à l'extinction, la superposition d'une frange horizontale produite par le phénomène, et d'une frange de Lippich orientée à 45° de la première.

Dans l'hypothèse où l'orientation des molécules intervient dans l'explication du phénomène, on pouvait se demander si l'anisotropie des molécules aurait une influence sur les ellipticités. En fait, les ellipticités paraissent ne présenter aucune relation avec la biréfringence magnétique. Corrélativement, aucune distinction n'est possible au point de vue polarisation elliptique entre les corps de la série grasse et ceux appartenant à la série aromatique.

Relation entre la polarisation elliptique par réflexion, l'indice de réfraction, et la tension superficielle. — A première vue il n'y a pas de relation très nette entre l'ellipticité K d'une part, et l'indice ou la tension superficielle des liquides d'autre part.

On peut cependant faire les remarques suivantes :

1. Les liquides de grand indice (iodure de méthylène, bromonaphtalène, bromoforme) donnent, en général, des ellipticités élevées.

2. Les ellipticités faibles se rencontrent pour des liquides tels que l'eau, la glycérine, de grande tension superficielle.

3. La quinoléine, le benzoate de benzile, le nitrobenzène, qui ont à la fois un indice et une tension superficielle élevés, produisent des ellipticités plus faibles que celles auxquelles on pourrait s'attendre par la seule considération de l'indice élevé.

4. Inversement, l'alcool éthylique et l'acétate d'éthyle qui ont en même temps un indice et une tension superficielle assez faibles, produisent des ellipticités relativement grandes.

Nous pouvons préciser ces remarques en calculant pour chaque corps la quantité $\frac{k}{n-1}$; si l'on range les divers corps suivant l'ordre des valeurs croissantes de ce rapport, on constate que, sauf toujours pour l'iodure de méthylène, et aussi pour l'anéthol, cet ordre correspond assez bien à celui des valeurs décroissantes de la tension superficielle σ . Nous expliquerons un peu plus loin l'origine de cette relation.

Application de la théorie de Drude. — Drude a donné [21] une théorie de la polarisation elliptique par réflexion vitreuse, basée sur l'existence, à la limite de deux milieux, d'une couche de passage très mince, dans laquelle la constante diélectrique k (et par suite l'indice) varient d'une manière continue, depuis la valeur k_1 relative au premier milieu, jusqu'à la valeur k_2 relative au second.

Dans le cas d'une réflexion se produisant dans l'air sur un milieu d'indice n , la différence de phase entre les deux composantes respectivement parallèle et perpendiculaire au plan d'incidence, est égale à $\frac{3\pi}{2}$ pour l'incidence brewstérienne ; l'ellipticité peut alors se calculer par la formule suivante (2) :

$$(1) \quad K = \frac{\pi}{\lambda} \frac{\sqrt{1+n^2}}{1-n^2} \int_0^e \frac{(x^2-1)(x^2-n^2)}{x^2} dz,$$

dans laquelle x est l'indice au point d'ordonnée z de la couche de passage. Deux cas seront à considérer :

1^o Pendant sa variation continue, x reste constamment inférieur à n ; K sera alors *positif* ; c'est le cas des liquides purs. Il sera possible dans ces conditions de déterminer une limite inférieure pour l'épaisseur e de la couche de passage, en prenant pour x une valeur moyenne constante, telle que le facteur $\frac{(x^2 - 1)(x^2 - n^2)}{x^2}$ de la formule (1) soit maximum ; cela a lieu pour :

$$\overline{x} = \sqrt{n}.$$

La formule (1) devient alors :

$$(2) \quad K = e \frac{\pi}{\lambda} \sqrt{n^2 + 1} \frac{n - 1}{n + 1}.$$

2^o Pendant sa variation continue, x peut devenir plus grand que n en certains points de la couche de passage : K sera alors *négalif* ; ce sera le cas, comme nous le verrons par la suite, des couches monomoléculaires données par les acides gras à la surface de l'eau.

On trouvera dans le tableau I les épaisseurs limites e de la couche de passage, calculées pour les divers liquides purs au moyen de la formule (2).

En regard de chaque valeur de e , j'ai inscrit la valeur de la quantité $\sqrt[3]{\frac{m}{\delta}}$, dans laquelle δ est la densité du liquide, et m la masse de chaque molécule (1). Cette quantité est la longueur d'arête d'un cube ayant même volume que la molécule ; ou mieux, la distance séparant les molécules, supposées sphériques, et réparties suivant un réseau cubique ; elle donne une idée des dimensions moléculaires, au moins dans le cas d'un liquide ayant des molécules de forme ramassée.

(1) $m = \frac{M}{N}$; M masse moléculaire ; N nombre d'Avogadro.

Il y a des difficultés sérieuses à la base de la théorie de Drude. Les épaisseurs de la couche de passage sont de l'ordre de grandeur des dimensions moléculaires, soit $1/1000^e$ de la longueur d'onde environ ; que deviennent la constante diélectrique et l'indice de réfraction à une telle échelle ? De même, est-il permis d'envisager une variation continue d'indice à l'intérieur d'une couche de l'épaisseur d'un très petit nombre de molécules, et probablement même d'une seule molécule ? De plus, les valeurs de e sont des valeurs limites, calculées en appliquant uniformément la relation $\bar{x} = \sqrt{n}$ à tous les liquides sans aucune distinction.

Si l'on examine les valeurs de e portées dans le tableau I, il faut bien convenir cependant que les épaisseurs calculées de la couche de passage sont, malgré toutes ces difficultés, d'un ordre de grandeur tout à fait comparable aux valeurs de $\sqrt[3]{\frac{m}{\delta}}$, c'est-à-dire aux dimensions moléculaires.

Comparaison avec les résultats obtenus par l'étude des liquides aux rayons X — Les dimensions moléculaires peuvent être atteintes expérimentalement par l'étude de la diffraction des rayons X dans les liquides.

Si un faisceau monochromatique de rayons X de longueur d'onde λ traverse un liquide, il y a production d'un ou plusieurs maxima de diffraction. Si $\frac{\theta}{2}$ désigne l'angle fait par la direction du *maximum principal* de diffraction avec le faisceau incident, on peut obtenir la distance moyenne de séparation d des molécules par application de la formule classique de Bragg :

$$d = \frac{\lambda}{2 \sin \frac{\theta}{2}}$$

Deux cas sont à considérer :

1° *Liquides à molécules très ramassées*, tels que le ben-

zène, le cyclohexane, le tétrachlorure de carbone. On sait, et on peut constater sur le tableau I, que les distances d sont assez voisines des valeurs de $\sqrt[3]{\frac{m}{\delta}}$, tout en leur étant un peu inférieures. Dans ce cas, les épaisseurs limites e calculées par la formule de Drude sont supérieures à la fois aux valeurs correspondantes de $\sqrt[3]{\frac{m}{\delta}}$ et de d .

2° *Liquides à molécules allongées.* Les distances d sont alors notablement inférieures aux valeurs de $\sqrt[3]{\frac{m}{\delta}}$, et paraissent liées au diamètre de la molécule, assimilée à un cylindre ou à un ellipsoïde de révolution allongés. Dans ce cas, les épaisseurs limites e de la couche de passage sont toujours inférieures à $\sqrt[3]{\frac{m}{\delta}}$, et voisines de d . Je citerai comme exemple le benzoate et le cinnamate d'éthyle, le benzoate de benzile, l'acide oléique, etc.

Les épaisseurs e paraissent donc liées d'une manière assez étroite aux distances d obtenues par les rayons X. L'étude de la série des acides gras nous permettra de préciser cette relation.

Remarque. — Il nous est possible maintenant d'expliquer la relation déjà signalée existant entre la tension superficielle σ , l'indice n et l'ellipticité K .

Il existe entre σ , la masse moléculaire M , la densité δ , la température T , et la température critique T_c d'un liquide, la relation suivante (Eötvös, Ramsay et Shields) :

$$\sigma \left(\frac{M}{\delta} \right)^{\frac{2}{3}} = k(T_c - T), \quad (1)$$

k étant une constante.

Si m désigne comme précédemment la masse de chaque molécule, $M = mN$ (N nombre d'Avogadro); on a donc, en

négligeant les phénomènes d'association ou de dissociation :

$$\sigma \left(\frac{m}{\delta} \right)^{\frac{2}{3}} = k'(T_c - T) \quad (2)$$

Les quantités $\frac{K}{n-1}$ sont d'autre part très sensiblement proportionnelles aux épaisseurs limites e calculées par la formule de Drude (le rapport $e : \frac{K}{n-1}$ varie de 0,243 à 0,238 lorsque l'indice passe de 1,35 à 1,65); elles présentent donc les mêmes relations de parenté avec les distances d et les dimensions moléculaires $\left(\frac{m}{\delta} \right)^{\frac{1}{3}}$, que les épaisseurs e .

La relation 2 explique fort bien dans ces conditions les variations grossièrement en sens inverse de σ et de $\frac{K}{n-1}$ lorsqu'on passe d'un corps à l'autre. Les écarts constatés peuvent s'expliquer par le fait que la loi d'Eötvös n'est pas rigoureusement applicable lorsqu'il y a association ou dissociation (voir en particulier [36] et [41, 2^e mémoire]), et surtout que les différences $T_c - T$ varient d'un corps à l'autre.

L'insuffisance des données de température critique ne permet pas de pousser plus loin l'application de la loi d'Eötvös, et d'ailleurs le nombre de corps étudié ici est trop restreint, néanmoins cette loi permet de prévoir *à priori* au moins l'ordre de grandeur des ellipticités K .

III. Étude des acides gras liquides.

Résultats expérimentaux. — J'ai étudié les acides saturés normaux de C^2 à C^9 , et l'acide en C^5 iso, liquides à la température ordinaire (1).

(1) Tous ces acides avaient été très soigneusement purifiés par plusieurs distillations jusqu'à obtention des caractères des acides purs, sauf l'acide C^6 que je n'avais pas en quantité suffisante.

Les acides C^6 à C^9 m'avaient été procurés par Mlle Montagne, Chef de Travaux au Laboratoire de Chimie Organique de la Sorbonne, à qui j'exprime ici tous mes remerciements.

Le tableau II groupe l'ensemble des résultats obtenus.

TABLEAU II

Acide	Nombre d'Atomes de Carbone	Tempéra- ture	n_{545}	$K \times 10_5$
Acétique	2	21°4	1,3737	+ 91
Propionique.	3	21°2	1,3887	96,5
Butyrique	4	19°5	1,4006	97,5
Valérianique	5	21°7	1,4095	99,5
Caproïque (¹).	6	21°2	1,4193	99,5
Cenanthylique	7	18°3	1,4257	98,5
Caprylique	8	16°8	1,4320	98
Pélagonique	9	18°2	1,4362	98,5
» (impur) (²).		20°5		102
Isovalérianique.	5	20°	1,4052	103

(¹) Point de fusion — 5°5 au lieu de — 1°5, point de fusion de l'acide pur.
 (²) Point de fusion + 6° au lieu de + 12°5, point de fusion de l'acide pur.

Chaque valeur de K est la moyenne de deux et quelquefois trois déterminations complètement indépendantes, faites souvent à plusieurs mois d'intervalle.

Les variations de l'ellipticité K en fonction du nombre d'atomes de carbone contenus dans la molécule, sont représentées par la figure 9.

Les ellipticités K varient très peu lorsque le nombre d'atomes de carbone contenus dans la molécule augmente, *elles atteignent une valeur limite* $K = + 0,00099$ *à partir du terme en* C⁵. Elles sont donc pratiquement indépendantes de la longueur de la molécule.

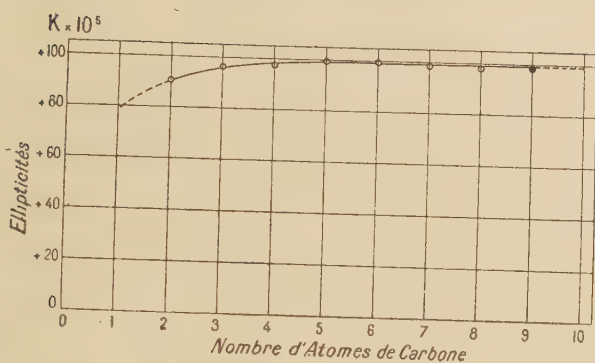


Fig. 9.

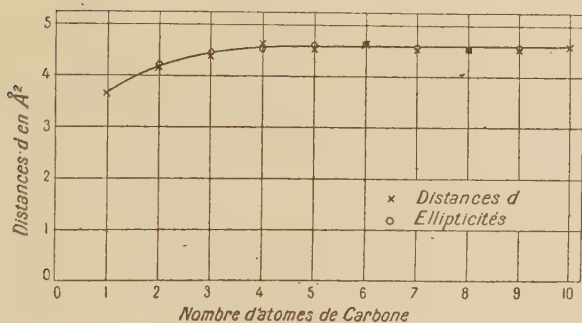


Fig. 10.

Relation avec les résultats de l'étude des acides gras aux rayons X. — L'étude de la diffraction des rayons X dans les liquides permet, nous l'avons vu, d'atteindre la distance moyenne de séparation d des molécules.

La série complète des acides gras normaux, de C^1 à C^{11} a été étudiée par R. M. Morrow [50], qui a donné les distances d calculées par la loi de Bragg ; ces distances sont portées dans le tableau III, et sur la figure 10 (indiquées par des croix).

TABLEAU III

Acide	$K' \times 10^5$	d (en Å)	$\frac{K}{d} \times 10^5$	e (Drude) en Å
C ¹		3,65		
C ²	+ 91	4,17	21,8	5,91
C ³	96,5	4,39	22,0	5,99
C ⁴	97,5	4,64	21,0	5,95
C ⁵	99,5	4,54	21,9	5,85
C ⁶	99,5	4,64	21,4	5,72
C ⁷	98,5	4,54	21,7	5,63
C ⁸	98	4,54	21,6	5,55
C ⁹	98,5	4,54	21,7	5,50
C ¹⁰		4,59		
C ⁵ iso	103			6,15

Les distances d , comme les ellipticités, varient peu lorsque le nombre d'atomes de carbone contenus dans la molécule augmente ; elles atteignent une valeur limite $d = 4,6 \text{ Å}$ environ, à partir du terme en C⁴. Morrow admet que ces distances d sont les diamètres des molécules.

Il existe une relation étroite, bien mise en évidence par la comparaison des figures 9 et 10, entre les valeurs de K et les valeurs correspondants de d . En effet, les rapports $\frac{K}{d}$ (portés dans le tableau III) sont tous compris entre 21,0 et $22,0 \times 10^{-5}$ (d étant évalué en Å). Etant données les erreurs expérimentales possibles dans la détermination de K et de d , les rapports $\frac{K}{d}$ peuvent être considérés comme constants.

D'ailleurs, si l'on reporte sur la courbe de la figure 10 les valeurs de K (indiquées par de petits cercles), en choisissant une échelle des ordonnées telle que le palier 99×10^{-5} des valeurs de K soit confondu avec le palier $4,6 \text{ Å}$ des valeurs de d , les variations de K et de d sont représentées par la même courbe.

Il existe donc une proportionnalité très remarquable entre les valeurs de K données par les acides purs liquides de C² à C⁹, et les valeurs correspondantes de la distance moyenne de séparation d des molécules (dédites de l'étude aux rayons X), ou ce qui revient au même, les diamètres de celles-ci.

Cette relation de proportionnalité nous conduit à admettre que les ellipticités K produites par ces acides sont données, en première approximation, par une relation de la forme :

$$K = d \times F(\lambda, T, \dots)$$

F étant une certaine fonction de la longueur d'onde λ , de la température T, et d'autres facteurs à déterminer, caractéristiques de l'acide considéré.

La longueur d'onde λ et la température T (facteurs extérieurs) étant fixées, la fonction F varie assez peu lorsqu'on passe de l'acide en C² à l'acide en C⁹ pour que, au moins en première approximation, les ellipticités K et les distances d correspondantes soient proportionnelles.

Comme exemple d'application de cette relation, je citerai le cas de l'acide isovalérianique (C⁵) dont la molécule présente une chaîne latérale, et possède par suite un diamètre moyen supérieur à celui de la molécule des acides normaux. La valeur numérique de la fonction F ne doit pas varier beaucoup lorsqu'on passe de l'acide en C⁵ normal à l'acide iso, aussi peut-on s'attendre à ce que l'ellipticité donnée par ce dernier soit supérieure à celle observée pour l'acide normal. C'est bien ce que l'on constate ; K a la valeur :

$$\begin{aligned} &+ 0,00103 \text{ pour l'acide iso} \\ &\text{et } + 0,00099 \text{ pour l'acide normal.} \end{aligned}$$

Application de la théorie de Drude. — Le calcul des épaisseurs-limites minima e de la couche de passage, fait par la formule de Drude (formule 2 p. 40) en supposant l'indice

moyen $\bar{x}$ de la couche égal à $\sqrt{n}$, conduit aux nombres consignés dans la dernière colonne du tableau III.

Comme pour la plupart des liquides purs, ces épaisseurs e sont du même ordre de grandeur que les distances d obtenues par l'étude aux rayons X, tout en leur étant un peu supérieures.

Les épaisseurs e varient peu lorsque la longueur de la molécule augmente. Ceci n'est pas pour surprendre ; les épaisseurs e sont données par la formule :

$$e = K \times \frac{\lambda}{\pi} \frac{n+1}{(n-1)\sqrt{n^2+1}} = K \frac{\lambda}{\pi} \varphi(n) = d \frac{\lambda}{\pi} \varphi(n) F(\lambda, T, \dots)$$

dans laquelle la quantité $\frac{\lambda}{\pi} \varphi(n)$ décroît de la valeur 0,650 à la valeur 0,555 (λ est exprimée en μ , $\lambda = 0 \mu 546$) de l'acide acétique à l'acide pélargonique (C⁹). Lorsqu'on passe de l'acide acétique à l'acide propionique (C³), l'augmentation assez notable de K n'est pas entièrement compensée par la diminution correspondante de $\varphi(n)$: l'épaisseur calculée e augmente légèrement. Au delà du terme en C³, les ellipticités K , comme les distances d qui leur sont proportionnelles, varient peu et tendent vers une limite : la diminution de $\varphi(n)$ devient prépondérante et se traduit par une diminution des épaisseurs calculées e . En résumé, la variation de la quantité $\varphi(n)$ intervient pour masquer en partie la relation existant entre e et d .

IV. Retour sur les liquides purs.

Les résultats importants obtenus dans l'étude des acides vont nous permettre de préciser la relation de parenté signalée, pour les liquides purs en général, entre les épaisseurs limites e de la couche de passage calculées par la formule de Drude, et les distances d obtenues par les rayons X.

On trouvera dans la dernière colonne du tableau I (p. 31), les valeurs des rapports $\frac{K}{d}$ des ellipticités aux distances d , pour

un certain nombre de liquides. Sauf dans le cas de l'iodure de méthylène (voir la note 2 au bas du tableau I), pour lequel ce rapport est exceptionnellement grand, et le cas de l'eau et la glycérine, pour lesquelles cette quantité est relativement faible, toutes les valeurs de $\frac{K}{d}$ sont comprises entre 20 et 30×10^{-5} (d étant exprimé en $\text{\AA}$), et cela pour des liquides de constitutions chimiques très différentes, comme la benzine, la quinoléine, les composés de la série grasse, etc.

Si l'on porte son attention sur les alcools éthylique et octylique, qui appartiennent à une même série homologue et dont la molécule a une structure analogue à celle de la molécule des acides gras, les rapports $\frac{K}{d}$ ont respectivement pour valeur : 22,3 et $22,8 \times 10^{-5}$. On retrouve ici avec une bonne approximation la relation de proportionnalité déjà rencontrée pour la série des acides.

Il paraît donc permis de penser que la formule

$$K = d \times F(\lambda, T, \dots)$$

reliant les ellipticités K aux distances moyennes d de séparation des molécules, obtenues par l'étude aux rayons X, est encore valable *en première approximation* dans le cas des liquides purs en général.

Dans ces conditions, la formule de Drude donnant les épaisseurs minima de la couche de passage devient, comme pour les acides :

$$e = K \frac{\lambda}{\pi} \varphi(n) = d \frac{\lambda}{\pi} \varphi(n) \times F(\lambda, T, \dots),$$

ce qui justifie la relation signalée précédemment entre d et e .

Lorsqu'on passe d'un liquide à l'autre, les variations de la quantité $\varphi(n)$ interviennent, comme dans le cas des acides, pour masquer en partie la relation existant entre e et d ; mais il s'y ajoute les variations de la fonction F qui diffère certainement d'une série homologue à l'autre, et peut aussi

dans certains cas varier légèrement pour les termes d'une même série ⁽¹⁾.

Je reviendrai à la fin de ce travail sur les conséquences que l'on peut tirer des résultats expérimentaux obtenus, au point de vue de la structure superficielle des liquides purs, et plus particulièrement des acides purs.

(¹) La fonction F garde une valeur constante pour la série des acides de C^2 à C^9 et aussi, semble-il, pour la série des alcools entre les mêmes limites. Ce fait n'est pas forcément général; j'ai observé en effet, dans des expériences sur les carbures normaux qui seront publiées ultérieurement, une faible diminution des rapports $\frac{K}{d}$ lorsqu'on passe du carbure en C^8 à celui en C^{11} .

CHAPITRE III

Etude des solutions salines

Détails expérimentaux. — L'étude de l'eau m'avait montré que l'on pouvait obtenir un bon nettoyage de la surface par essuyage avec un papier fin, pourvu que le nombre d'essuyages ne soit pas trop élevé ; j'ai donc employé ce mode de nettoyage qui présente l'avantage d'exiger une quantité relativement faible de solution. Celle-ci était contenue dans une cuve allongée en verre m'ayant déjà servi dans les expériences faites sur l'eau. Un seul essuyage de la surface était fait pour chaque position principale de l'analyseur, soit une dizaine au total pour chaque détermination de K ; dans ces conditions, la diminution d'ellipticité produite par l'essuyage de la surface pouvait être tenue comme négligeable⁽¹⁾.

Les concentrations des solutions avaient été ajustées de façon à être assez voisines de celles des solutions étudiées par Jamin, pour faciliter la comparaison des mesures.

⁽¹⁾ Dans une première série d'expériences faites sur le chlorure de zinc, les solutions étaient préparées en ajoutant successivement à la même solution initiale peu concentrée de chlorure de zinc, des quantités croissantes de ce sel ; un essuyage était fait avant chaque pointé. Dans ces conditions, les solutions très concentrées avaient subi un très grand nombre d'essuyages : les ellipticités observées diminuaient quand la concentration de la solution augmentait. C'est à la suite de ces expériences que j'ai entrepris l'étude systématique relatée précédemment de l'influence du nombre de nettoyages sur la valeur de K donnée par l'eau.

Le tableau IV donne l'ensemble des résultats obtenus ; en regard de chaque valeur de K , j'ai porté les nombres trouvés par Jamin pour les solutions correspondantes.

TABLEAU IV

N ^{os}	Solutions	T	n_{548}	$K \times 10^5$	e (Drude) en Å	Expériences de Jamin	
						n	$K \times 10^5$
1	SO ⁴ Na ²	14°	1,3455	+ 42	2,92	1,344	— 1383
2	NO ³ K	14°	1,3500	40	2,77	1,357	— 666
3	NO ³ Na	14°	1,3618	41	2,70	1,389	— 561
4	ZnCl ²	14°	1,3510	41,5	2,76		
5	»	12°8	1,3737	43	2,61	1,371	— 1152
6	»	15°	1,4046	39	2,40	1,401	— 378
7	»	16°6	1,4455	38,5	2,17	1,443	+ 920
8	»	18°	1,4616	39,5	2,10	1,455	+ 103
9	»	21°9	1,5215	39,5	1,84	1,548	+ 213
10	ZnCl ² (non nettoyée)	14°	1,3510	—467			
11	»	13°6	1,5157	+ 42			

Comparaison avec les mesures de Jamin. — 1. Contrairement à ce qu'avait observé Jamin, les ellipticités produites par réflexion à la surface des solutions salines sont toujours *positives*, si la surface est convenablement nettoyée.

2. L'expérience n° 10 a été faite en laissant le liquide sans protection pendant cinq heures après un bon nettoyage de la surface, les pointés étant commencés au bout de ce délai sans aucun nettoyage ; on observe dans ces conditions une ellipticité négative élevée $K = -0,00467$. Les valeurs négatives élevées obtenues par Jamin pour les solutions peu concentrées sont donc incontestablement dues, comme dans le cas de l'eau, à la malpropreté de la surface de ses solutions.

3. L'expérience n° 11 a été faite dans les mêmes conditions que l'expérience n° 10, mais en laissant la solution sans protection pendant vingt heures consécutives ; l'ellipticité mesurée $K = + 0,00012$ est plus faible que celle donnée par une surface propre, mais malgré la durée assez élevée de l'exposition à l'air sans protection, elle est restée positive. Il semble donc que les solutions salines très concentrées se souillent moins facilement que les solutions peu concentrées ou l'eau pure ; on s'explique ainsi pourquoi les ellipticités positives observées par Jamin pour les solutions salines ont été uniquement observées dans le cas de solutions assez concentrées.

4. Les ellipticités mesurées par Jamin, qu'elles soient positives ou négatives, sont toujours très grandes en valeur absolue. Nous avons déjà fait la même constatation dans le cas des ellipticités positives relatives aux liquides purs ; cela doit être attribué à la faible précision obtenue par Jamin dans la détermination de K .

Existence d'une couche d'eau à la surface des solutions salines. — Un examen du tableau précédent montre que les ellipticités produites par les diverses solutions salines étudiées sont toutes comprises entre les valeurs extrêmes $+ 0,00038_5$ et $+ 0,00043$, valeurs ne s'écartant pas de plus de $\pm 0,00003$ de la valeur $K = + 0,00040$ relative à l'eau, et ceci, même pour des solutions extrêmement concentrées⁽¹⁾.

De tels écarts sont tout à fait compatibles avec les erreurs expérimentales possibles, et il paraît permis d'affirmer que *l'ellipticité produite par réflexion sur la surface convenablement nettoyée des diverses solutions salines étudiées, a*

(1) La solution de chlorure de zinc étudiée la plus concentrée contient environ 400 gr. de chlorure anhydre pour 100 gr. d'eau.

la même valeur que celle donnée par une surface propre d'eau, soit :

$$K = + 0,00040 \text{ (}^1\text{)}.$$

Un tel résultat ne peut guère s'expliquer que par la présence d'une couche d'eau pure à la surface des solutions.

Au moins dans le cas des solutions très concentrées de chlorure de zinc, qui sont hygroscopiques, on pourrait penser à une absorption de l'humidité atmosphérique; or, même dans ce cas, je n'ai jamais observé la moins différence entre les valeurs de K et de α (angle du grand axe de la vibration elliptique avec l'horizontale) déterminées immédiatement après, ou 15 minutes après un essuyage (²).

Une absorption de l'humidité atmosphérique serait d'ailleurs peu vraisemblable dans le cas des solutions *étendues* de chlorure de zinc et des solutions des autres sels étudiés.

(¹) D'ailleurs, si l'on prend brutalement la moyenne des ellipticités obtenues dans les expériences 1 à 9, sans s'inquiéter de la nature différente des sels dissous, ni des concentrations différentes des diverses solutions, on trouve la valeur :

$$K = + 0,000404.$$

(²) Dans l'expérience n° 11 du tableau précédent, faite sur une solution extrêmement concentrée de chlorure de zinc, j'ai observé, après avoir abandonné la solution pendant 20 heures sans protection à l'air du laboratoire, un changement très notable dans la position du grand axe de la vibration, indiquant une diminution de l'incidence brewstérienne. Cette variation est due à une diminution de l'indice qu'il est facile de mesurer approximativement sans toucher au liquide; il suffit de déterminer l'angle d'incidence nécessaire pour rendre horizontal l'axe de la vibration réfléchi. On trouve ainsi que l'indice des couches superficielles a passé de la valeur 1,5157, déterminée au réfractomètre de Pulfrich au moment où la solution était mise dans la cuve, à la valeur 1,510. Il y a donc eu dans ce cas, mais après 20 heures d'exposition à l'air, une absorption nette de l'humidité atmosphérique.

Application de la théorie de l'adsorption de Gibbs. — L'application du phénomène est donnée par la théorie de J.-W. Gibbs sur l'adsorption à la surface des solutions.

Je reviendrai plus en détail dans la deuxième partie sur la théorie de Gibbs et les applications que l'on peut en faire à l'étude des couches monomoléculaires à la surface des solutions ; je dirai ici simplement que, d'après Gibbs, si la dissolution d'un corps dans un solvant est accompagnée d'une *élévation* de la tension superficielle, il doit y avoir adsorption du *solvant* à la surface de la solution. C'est en particulier le cas des solutions salines, dont la tension superficielle est plus élevée que celle de l'eau pure ; il y aura par suite adsorption d'eau dans la région superficielle de ces solutions, ce qui explique bien qualitativement, la production par réflexion d'une ellipticité égale à celle donnée par l'eau pure.

Sur quelle épaisseur se répartissent les molécules d'eau ainsi adsorbées ? La théorie de Gibbs est muette sur ce point ; elle permet de calculer uniquement le nombre de molécules d'eau en excès par unité de surface, mais ne donne aucun renseignement sur la répartition statistique de ces molécules en profondeur. La plupart des physiciens qui se sont occupés de la question ont supposé que les molécules d'eau adsorbées formaient une couche monomoléculaire constituant la couche extrême à la surface de la solution, mais ce n'est là qu'une hypothèse ; on pourrait tout aussi bien supposer que les molécules d'eau adsorbées sont intercalées au voisinage de la surface, parmi les molécules d'eau et de sel ⁽¹⁾ constituant normalement la solution.

Le fait que l'ellipticité observée a une valeur constamment égale à celle donnée par l'eau pure, valeur par conséquent

(¹) L'expression « molécule de sel » est employée ici pour simplifier le langage, et il est bien entendu que ces molécules sont dissociées en ions.

indépendante de la nature et de la concentration du sel dissous, permet d'affirmer que la couche extrême à la surface de la solution ne renferme pas de molécules du sel dissous ; elle est donc constituée uniquement par de l'eau, et doit avoir la même organisation que celle existant à la surface de l'eau pure. Mais il ne nous est pas permis d'affirmer, au moins pour l'instant, que cette couche renferme *toute* l'eau adsorbée.

Application de la théorie de Drude. — Nous pouvons appliquer la théorie de Drude aux solutions salines, et calculer pour celles-ci les épaisseurs limites e de la couche de passage, connaissant l'indice de réfraction de chaque solution et la valeur de l'ellipticité produite par réflexion à leur surface. D'après ce que nous venons de voir, il est permis d'adopter pour toutes les solutions la valeur : $K = + 0,00040$. Les épaisseurs e ainsi calculées ont été indiquées dans le tableau IV.

A partir de données d'activité déterminées par H. S. Harned [35], A. K. Goard a calculé [29] au moyen de la formule de Gibbs, la quantité d'eau adsorbée par centimètre carré à la surface des solutions de divers sels dans l'eau ; supposant ensuite que la couche monomoléculaire extrême à la surface de ces solutions est *constituée uniquement par la totalité de l'eau adsorbée*, il a calculé l'épaisseur de cette couche.

Les épaisseurs ainsi calculées diminuent et tendent vers une limite lorsque la concentration des solutions augmente ; les épaisseurs-limites varient avec la nature du sel dissous ; elles ont les valeurs suivantes dans le cas des chlorures alcalins :

Sel	LiCl	NaCl	KCl
e lim. en Å. . .	2,0	2,4	2,7

Les « épaisseurs optiques » données dans le tableau IV se rapportent à des solutions différentes de celles étudiées par Goard, les résultats obtenus par les deux méthodes ne sont donc pas directement comparables, néanmoins, la concordance numérique est assez bonne⁽¹⁾. De plus, les « épaisseurs optiques » diminuent lorsque la concentration du sel augmente, ainsi que les épaisseurs calculées à partir de la loi de Gibbs.

Dans le cas de solutions de NaCl renfermant 2,5 et 5 molécules de sel pour 1 000 g. d'eau, les épaisseurs de la couche d'eau adsorbées, déterminées par Goard et par W. D. Harkins [34] toujours d'après la même hypothèse, ont respectivement pour valeur :

(Harkins)	$e_{2,5} = 2,6 \text{ \AA}$	$e_5 = 2,05 \text{ \AA}$
(Goard)	$e_{2,5} = 2,85$	$e_5 = 2,45$

Les indices de réfraction de ces solutions, mesurés au réfractomètre de Pulfrich pour la raie verte 546 du mercure, sont respectivement :

$$n_{2,5} = 1,3572 \qquad n_5 = 1,3756.$$

L'application de la formule de Drude à ces solutions (en supposant toujours $K = + 0,00040$) conduit aux « épaisseurs optiques » suivantes de la couche de passage :

$$e_{2,5} = 2,7 \text{ \AA} \qquad e_5 = 2,6 \text{ \AA}.$$

La concordance peut être considérée comme satisfaisante.

Conclusions. — Nous pouvons tirer de cette étude les conclusions suivantes :

(1) Le chlorure de cadmium étudié aussi par Goard, donne une limite de $3,9 \text{ \AA}$ en moins bon accord avec les épaisseurs optiques, mais il convient de noter que, d'après Goard, ce sel se conduit d'une manière anormale au point de vue de l'adsorption.

1° En généralisant les résultats expérimentaux obtenus sur un petit nombre de solutions salines, on peut affirmer que l'ellipticité produite par réflexion à la surface des solutions salines *dont la tension superficielle est supérieure à celle de l'eau pure*, est indépendante de la nature et de la concentration du sel dissous ; elle a la même valeur que celle produite à la surface de l'eau pure, soit :

$$K = + 0,00040 ;$$

2° Cette ellipticité constante est due à la formation d'une couche d'eau adsorbée à la surface de ces solutions, conformément à la théorie de Gibbs ;

3° Les mesures d'ellipticités permettent d'affirmer la réalité de l'hypothèse suivant laquelle la couche ainsi formée est monomoléculaire et renferme toute l'eau adsorbée. De plus, la structure de cette couche est identique à celle de la couche monomoléculaire ultime existant à la surface de l'eau pure.

Ces résultats intéressants nous conduisent tout naturellement à faire des expériences sur les solutions à la surface desquelles il se produit, non pas une adsorption du *solvant*, mais une adsorption du *soluté* ; c'est en particulier le cas des solutions d'acides gras dans l'eau.

DEUXIÈME PARTIE

APPLICATION A L'ÉTUDE DES COUCHES MONOMOLÉCULAIRES D'ACIDES GRAS

INTRODUCTION

I. Couches monomoléculaires insolubles.

On peut distinguer deux périodes dans l'évolution de nos connaissances concernant les couches grasses à la surface de l'eau.

Première période (1). — Cette période est marquée par les travaux de Lord Rayleigh [58], H. Devaux [17], A. Marcelin [47], W. Hardy [32].

Ces travaux semblaient indiquer que l'extension des matières grasses à la surface de l'eau est limitée; la couche obtenue dans ces conditions, dite « couche à l'extension maxima », d'une épaisseur de l'ordre de $10 \text{ \AA}$ environ, serait formée par une seule couche de molécules serrées les unes contre les autres. H. Devaux avait même émis l'hypothèse que de telles couches pourraient, selon les circonstances, présenter les caractères, soit de l'état solide, soit de l'état liquide, soit de l'état gazeux.

(1) Je me bornerai à donner ici un très bref aperçu des résultats obtenus pendant cette période, renvoyant le lecteur pour plus de détails, aux mémoires originaux ou aux mémoires d'A. Marcelin [48] et de I. Langmuir [44] cités plus loin, dans lesquels existe un historique détaillé de la question.

Tous ces résultats avaient été obtenus en supposant les molécules sphériques, supposition évidemment peu compatible avec les formules des composés à longue chaîne donnant ces couches. Il existait de plus des divergences notables entre les structures adoptées par les divers expérimentateurs, pour les couches en équilibre avec un excès de matière flottant à la surface de l'eau.

Deuxième période. Introduction de l'hypothèse de l'orientation moléculaire. — L'hypothèse de l'orientation des molécules à la surface de séparation de deux liquides au contact semble avoir été émise pour la première fois par Gouy [30], qui l'a utilisée dans l'explication des phénomènes électrocapillaires. Hardy (*loc. cit.*, p. 634) a également envisagé l'orientation des molécules formant la surface libre des liquides.

En ce qui concerne plus particulièrement les couches grasses à la surface de l'eau, A. Cotton dans une Conférence faite en 1914 à la Société Française de Physique [14] avait admis que les molécules constituant ces couches étaient soumises à une action orientante par suite de leur position à la surface de séparation, et il avait rattaché précisément à cette orientation les phénomènes de polarisation elliptique observés par Jamin et Lord Rayleigh; cette conférence semble avoir passé inaperçue par suite de la guerre. Depuis, cette hypothèse de l'orientation a été réintroduite simultanément et d'une manière indépendante par I. Langmuir [43] et par W. D. Harkins [33], mais l'application aux couches monomoléculaires en a été faite principalement par Langmuir [44], qui a ouvert la voie dans laquelle la plupart des expérimentateurs se sont engagés depuis.

Les idées de Langmuir peuvent se ramener aux principes suivants :

1° La formation de couches monomoléculaires à la surface de l'eau par certains composés à longue chaîne, est due à la

présence dans la molécule, de groupes tels que : — COOH, — NH², — CH²OH, etc., dits « groupes polaires », ayant une grande affinité pour l'eau. La présence du groupe polaire pourra même provoquer la solubilité du corps si la chaîne est assez courte pour pouvoir « entrer » dans l'eau.

2° Les molécules des composés à longue chaîne ne sont pas sphériques, mais ont une forme allongée.

3° Les molécules comportant une longue chaîne avec un groupe polaire à une extrémité sont orientées à la surface de l'eau ; le groupe polaire (soluble) est en contact avec l'eau ; la chaîne (insoluble) est rejetée perpendiculairement à la surface.

4° Lors de l'extension maxima, les molécules ainsi orientées sont juxtaposées. Nous verrons par la suite que ce dernier point doit être abandonné.

Langmuir détermina pour un grand nombre de composés à longue chaîne (acides saturés et non saturés, alcools, éthers, etc.) les variations de la force superficielle exercée par la couche monomoléculaire ⁽¹⁾, mesurée dans le plan de la couche, en fonction de l'aire occupée par molécule.

Dans le cas des acides gras normaux (auxquels je me bornerai ici), *déposés à la surface de l'eau pure*, ces variations sont représentées par la même courbe (courbe I, fig. 11) pour tous les acides de C¹⁴ à C²⁰. Le point Q pour lequel la force superficielle F est nulle, se rapporte à des couches monomoléculaires à l'extension maxima ; l'aire correspondante, la même pour tous les acides étudiés, a pour valeur : 21,8 Å².

Elle est indépendante de la longueur de la chaîne, ce qui s'explique très bien dans l'hypothèse de l'orientation verticale des molécules. Cette aire mesure donc, d'après Langmuir, la surface de la section transversale du groupe polaire — COOH en contact avec l'eau.

(1) Différence entre la tension superficielle de l'eau pure et celle de la couche monomoléculaire.

L'addition d'une faible quantité d'HCl (0,1 o/o), provoque une transformation notable de la courbe (courbe II de la figure 11) qui varie avec l'acide étudié. En particulier, l'abscisse du point Q' , qui représente l'aire de la section transversale du groupe polaire, varie entre $34 \text{ \AA}^2$ pour l'acide palmitique (C^{16}) et $52 \text{ \AA}^2$ pour l'acide myristique (C^{14}).

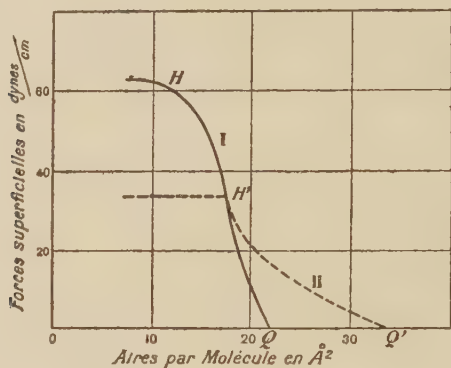


Fig. 11.

Ces recherches ont été étendues à un très grand nombre de corps par N. K. Adam et divers collaborateurs [1 à 3], qui obtinrent des résultats tout à fait analogues, d'une façon générale, à ceux obtenus par Langmuir. Adam pensa même pouvoir faire une distinction (bien arbitraire à mon avis) entre le diamètre de la chaîne et celui du groupe polaire.

Influence de la température sur les couches monomoléculaires. — Antérieurement aux travaux de Langmuir, H. Labrouste [42] avait montré que, pour chaque corps donnant une couche monomoléculaire, il existe un intervalle bien défini de température t_1, t_2 , dans lequel la surface occupée par une couche à l'extension maxima augmente lorsqu'on fait croître la température; à l'extérieur de cet intervalle $t_1 t_2$, les variations de la température n'ont, au contraire,

qu'une influence très faible sur la surface occupée par la couche.

Adam reprit cette étude au moyen de son appareil. Il traça en particulier, pour différentes températures, les courbes reliant la pression superficielle F à l'aire a occupée par chaque molécule dans la couche. Au-dessous de la température t_1 les courbes ne dépendent pas de la température (films dits « condensés »). Au-dessus de la température t_1 (films dits « détendus »), les courbes se déforment et rappellent les isothermes des vapeurs et des gaz.

Expérience de A. Marcelin. — A. Marcelin [48] étudia les films produits par l'acide oléique (qui est liquide et s'étend spontanément sur l'eau à la température ordinaire) au moyen d'un appareil à fil de torsion donnant une sensibilité bien meilleure que les appareils antérieurs de Langmuir et Adam. Il obtint les résultats suivants :

1° La pression superficielle d'un film d'acide oléique en équilibre avec des gouttes d'acide en excès, est indépendante de la grosseur des gouttes ; cette pression est appelée *pression de saturation*.

2° L'extension de l'acide oléique est illimitée, il n'y a pas d'extension maxima ⁽¹⁾.

Si S désigne l'aire occupée par le film au moment où la pression de saturation est atteinte (point analogue à H' , fig. 11), Marcelin a vérifié expérimentalement que, entre les aires $2S$ et $8S$, les variations de la pression superficielle F en fonction de l'aire s occupée par le film, suivent une loi :

$$F \times s = \text{cte}$$

analogue à la loi de Mariotte pour les gaz. La constante k

(1) L'extension maxima apparente observée par Langmuir et Adam (points des courbes pour lesquels $F = 0$) est due à la faible précision des appareils employés par ces auteurs.

définie par la relation $F \times s = kT$ est égale à $\frac{R}{20}$ dans cet intervalle (R constante des gaz).

3° Marcelin admet que la juxtaposition des molécules dressées verticalement sur la surface avait lieu au moment où la pression de saturation était atteinte. Dans ces conditions, il trouva pour la molécule d'acide oléique une longueur de $25 \text{ \AA}$, en bon accord avec la valeur $22 \text{ \AA}$ déterminée par J. Perrin [52] et P. V. Wells [71] par des expériences sur les couches stratifiées, et par M. de Broglie et G. Friedel [9] au moyen de la diffraction des rayons X par les oléates.

L'hypothèse primitive de Langmuir (juxtaposition des molécules lors de l'extension maxima) n'a plus de sens, puisqu'il n'y a pas d'extension maxima ⁽¹⁾.

Nouvelles recherches d'Adam. — Au moyen d'un appareil à fil de torsion très sensible, Adam et G. Jessop [4] purent étendre les recherches à des films très dilués, dans lesquels l'aire par molécule atteint jusqu'à $6000 \text{ \AA}^2$. La figure 12 (réduction de celle publiée dans leur mémoire) résume l'ensemble des résultats obtenus pour les films d'acides C^{12} à C^{16} étendus sur HCl N/100, à la température ordinaire; des courbes tout à fait analogues ont été obtenues pour les éthers, les nitriles, les alcools. Il convient de noter que l'addition d'un groupe $—CH_2—$ à la chaîne produisant le même effet qu'un abaissement de température de 10° , la figure 13 donnant les isothermes $F-a$ des acides C^{12} à C^{16} pour une même température, représente aussi bien les isothermes relatives à un seul acide pour des températures différentes.

(1) La modification apportée par Marcelin à l'hypothèse primitive de Langmuir est très importante. Dans le cas de l'acide oléique, Langmuir avait trouvé pour l'aire occupée par molécule lors de l'extension maxima sur l'eau pure, la valeur $50 \text{ \AA}^2$; il avait admis que la double liaison jouait le même rôle qu'un groupe polaire et se trouvait également au contact de l'eau.

Pour les grandes aires par molécule ($a > 5000 \text{ \AA}^2$) les pressions superficielles F suivent la loi des gaz.

$$Fa = \frac{RT}{N} \quad (1).$$

Au-dessous de $5000 \text{ \AA}^2$, les courbes sont analogues aux isothermes des gaz.

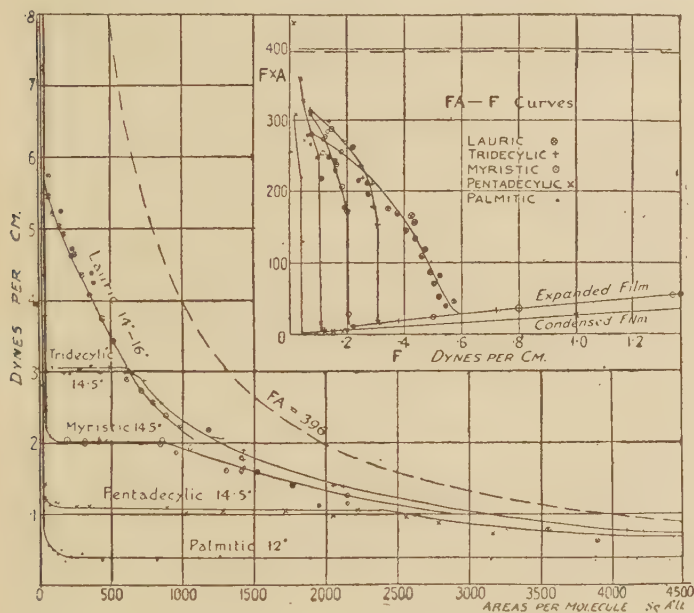


Fig. 12.

D'après Adam et Jessop, les molécules constituant les films sont, à deux dimensions, dans un état tout à fait comparable à l'état gazeux ou l'état de vapeur saturante. Les paliers de la figure 12 sont équivalents à ceux existants sur les isothermes des vapeurs; ils indiquent qu'il y a séparation du film

(1) La courbe $Fa = 396$, portée sur la figure, correspond à $T = 288,5$ degrés absolus, ou $t = 15^\circ 5$.

en deux phases : une phase « vapeur à deux dimensions », et une phase « liquide à deux dimensions ». Nous retrouvons de plus dans l'état à deux dimensions, l'équivalent de la température critique des fluides à trois dimensions ⁽¹⁾.

En ce qui concerne les films « détendus » ($a < 100 \text{ \AA}^2$), de nouvelles recherches [5], faites avec un appareil beaucoup plus précis que leur appareil primitif, montrèrent à Adam et Jessop que les isothermes des films détendus avaient une allure notablement différente de celle des isothermes des gaz ; les pressions superficielles observées sont beaucoup plus faibles que celles calculées à partir de la loi $Fa = RT$ (résultat de même sens que celui obtenu par Marcelin sur l'acide oléique).

Travaux récents. — Des expériences récentes de J. Guastalla [31] sur l'acide oléique, ont permis de faire la jonction entre les résultats en apparence contradictoires, obtenus par Marcelin d'une part, et Adam et Jessop d'autre part.

D'après cet auteur, la loi $Fs = kT$ donnée par Marcelin (avec $k = \frac{R}{20}$) serait applicable entre les aires 2 S et 17 S (jusqu'à $500 \text{ \AA}^2$ environ) ; le domaine de la vraie loi des gaz $Fs = RT$ commencerait à partir de 170 S, soit $5000 \text{ \AA}^2$; entre 500 et $5000 \text{ \AA}^2$, la force superficielle F serait sensiblement constante. Ces résultats sont tout à fait d'accord avec ceux annoncés par Adam et Jessop.

(1) Nous verrons plus loin, que la loi $Fa = RT$ avait été prévue par Langmuir (après Traube), dans le cas des couches monomoléculaires formées par adsorption à la surface des solutions. Langmuir avait prévu également que le passage de l'état « gaz à deux dimensions » à l'état « liquide à deux dimensions » pourrait se faire d'une manière discontinue dans le cas des acides gras à nombre élevé d'atomes de carbone, et que dans certaines conditions, il pourrait se produire des phénomènes analogues aux phénomènes critiques présentés par les gaz réels.

Les travaux d'Adam et Jessop vérifient pleinement les prévisions de Langmuir.

Enfin récemment, A. Marcelin [49] et Fahir Emir [22] ont donné les valeurs de dimensions moléculaires, déterminées en admettant la modification proposée par le premier de ces auteurs (juxtaposition des molécules lors de la saturation) à l'hypothèse primitive de Langmuir (juxtaposition lors de l'extension maxima). Ces déterminations de la longueur des molécules des acides gras, bien qu'obtenues pour la plupart par une méthode indirecte, sont en bon accord avec les déterminations faites au moyen des rayons X.

Conclusion. — Nous pouvons considérer comme établi, en particulier grâce aux travaux d'Adam, que les couches monomoléculaires insolubles constituent un état particulier de la matière, obéissant, à *deux* dimensions, aux mêmes lois que les fluides réels à trois dimensions; ces couches peuvent exister sous les trois états, solide, liquide, et gazeux, comme les fluides à trois dimensions, et présenter comme eux des phénomènes critiques au passage de l'état « gaz à deux dimensions » à l'état « liquide à trois dimensions » ⁽¹⁾.

Si nous nous plaçons au point de vue particulier de l'orientation et des dimensions moléculaires, il faut abandonner l'hypothèse primitive émise par Langmuir, de la juxtaposition des molécules lors de l'extension maxima (cette extension maxima n'existe pas); il en est de même de l'hypothèse

(1) Bien des questions restent encore à résoudre, en particulier celle de la nature des films dits « détendus ». Les appareils du genre de ceux employés par Adam et Marcelin permettent de mesurer des pressions superficielles presque instantanément après les modifications apportées à la couche; les dernières courbes publiées par Adam [5], relatives aux films détendus d'acide C^{14} , atteignent ainsi des pressions de 25 dynes/cm. et plus, alors que d'après les travaux de Rideal et Cary [61] et ceux de Fahir Emir [22], la pression de saturation d'un film d'acide C^{14} en équilibre avec des parcelles solides d'acide en excès sur la surface, est de 15 dynes seulement; les courbes publiées par Adam correspondent donc à des régions d'instabilité du film.

d'Adam, et de la distinction vraiment un peu risquée entre les dimensions de la chaîne et celles du groupe polaire. L'hypothèse paraissant la plus logique et la mieux adaptée aux faits est celle émise par Marcelin, de la juxtaposition moléculaire lors de la saturation (points tels que H et H', fig. 11); elle est en particulier la seule conduisant à des valeurs correctes pour la longueur de la molécule d'acide oléique. Toutefois, étant donné la grande similitude des courbes données par les corps d'une même série, et la pente très rapide que celles-ci présentent pour des aires très peu supérieures à l'aire occupée par chaque molécule lors de la saturation, on peut considérer que les valeurs publiées par Adam ne doivent pas s'éloigner beaucoup (1 ou 2 Å² au plus pour l'aire de la section transversale) des valeurs qui seraient obtenues à partir de l'hypothèse de Marcelin. Ces valeurs, ainsi que celles de Marcelin, sont tout à fait en accord avec l'hypothèse de l'orientation verticale des molécules de Langmuir.

Malheureusement, dès que la chaîne renferme moins de 14 atomes de carbone, la solubilité de la couche devient suffisante pour empêcher des mesures directes; il faut alors s'adresser à une méthode indirecte qui comporte, ainsi que nous allons le voir, pas mal d'incertitudes.

II. Couches monomoléculaires à la surface des solutions.

Théorie de Gibbs. — A la suite de raisonnements thermodynamiques, W. Gibbs [27] a montré que la région superficielle d'une solution doit avoir une composition différente de celle du reste de la solution, si la tension superficielle de celle-ci est différente de la tension superficielle du solvant. Si l'on désigne par μ le potentiel chimique du corps dissous et par σ la tension superficielle de la solution, la quantité q

de soluté adsorbé par centimètre carré à la surface de la solution sera donnée par la formule :

$$q = - \frac{d\sigma}{d\mu}.$$

Si la solution est telle que la loi de Van t' Hoff soit applicable, on a :

$$(1) \quad d\mu = RT d(\text{Log } c),$$

d'où :

$$(2) \quad q = - \frac{d\sigma}{RT d(\text{Log } c)} = - \frac{c}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dc}$$

q sera exprimé en molécules-gramme par centimètre carré si la concentration c est elle-même exprimée en molécules-gramme.

Deux cas seront à considérer :

1° L'addition du soluté fait *croître* la tension superficielle du solvant ; q sera alors négatif ; il y aura défaut du soluté dans la région superficielle, et par suite excès du *solvant*. C'est le cas déjà rencontré des solutions aqueuses des sels d'acides minéraux.

2° L'addition du soluté provoque une *diminution* de la tension superficielle ; q sera alors positif ; il y aura adsorption du *soluté* à la surface de la solution. C'est le cas des solutions aqueuses de beaucoup de substances organiques, et plus particulièrement des solutions d'acides gras et d'alcools.

Nous avons déjà vu, à propos des solutions salines, que la théorie de Gibbs ne donne aucun renseignement sur la répartition en profondeur des molécules ainsi adsorbées.

Travaux de Langmuir. — Langmuir [44] supposa que les molécules d'acide adsorbées à la surface des solutions aqueuses d'acides gras renfermant un petit nombre d'atomes de carbone, devaient former une couche analogue aux couches monomoléculaires insolubles données par les acides plus élevés dans la série.

La couche monomoléculaire ultime à la surface de ces solutions serait donc constituée *uniquement* par les molécules d'acide adsorbées, et les renfermerait *toutes*; ces molécules seraient de plus orientées verticalement, conformément à l'hypothèse générale. Dans ces conditions, l'aire occupée sur la surface par chaque molécule adsorbée, est donnée par la formule :

$$a = \frac{1}{Nq} \quad (\text{N nombre d'Avogadro})$$

Pour calculer q , Langmuir applique la formule 2 à des solutions très concentrées, en se servant d'une relation empirique donnée par Szyszkowski [68] :

$$(3) \quad \frac{\sigma}{\sigma_0} = 1 - 0,411 \log_{10} \left[\frac{c}{A} + 1 \right]$$

reliant la tension superficielle σ à la concentration c de la solution; σ_0 est la tension de l'eau pure, A une constante caractéristique de l'acide.

Les aires ainsi calculées pour les solutions très concentrées des acides C^3 à C^6 , ont la même valeur : $a = 31 \text{ \AA}^2$.

L'accord entre cette valeur et celle ($21 \text{ \AA}^2$) obtenue pour les couches monomoléculaires d'acides insolubles, fut jugé par Langmuir comme assez satisfaisant pour constituer une preuve de l'identité de structure des couches adsorbées à la surface des solutions, et des couches insolubles.

Appliquant ensuite les relations 1 et 2 aux solutions étendues, il en déduisit la loi $Fa = \frac{RT}{N}$ analogue à la loi de Mariotte pour les gaz (loi retrouvée expérimentalement par Adam, ainsi que nous l'avons vu, pour les couches très diluées d'acides insolubles).

D'après Langmuir, les molécules d'acide orientées verticalement et juxtaposées à la surface des solutions très concentrées, perdraient progressivement leur orientation sous l'influence d'une diminution de la concentration; elles seraient

étendues à plat sur la surface pour les solutions très étendues.

Travaux de E. K. Rideal et R. K. Schofield. — Reprenant la question, E. K. Rideal et R. K. Schofield [60] firent remarquer que les résultats obtenus par Langmuir l'avaient été grâce à deux extrapolations dont les effets s'étaient compensés partiellement : extrapolation de la relation de Szyszkowski au delà du domaine de concentrations pour lequel elle avait été établie ; extrapolation de la formule de Van t' Hoff à des solutions de concentrations élevées, auxquelles cette formule n'est plus applicable.

En effet, pour des solutions non électrolytes concentrées, et même pour des solutions faibles mais électrolytes, la formule 1 n'est plus valable ; la formule rigoureuse est :

$$(4) \quad d\mu = RTd(\text{Log } a)$$

a étant l'activité de la solution (Lewis).

La quantité q de soluté adsorbée est alors donnée par :

$$(5) \quad q = - \frac{d\sigma}{RTd(\text{Log } a)} = - \frac{d\sigma}{2,303RTd(\log_{10} a)}.$$

Le calcul peut se faire par la formule suivante :

$$(6) \quad q = - \frac{d\sigma}{2,303RTd(\log_{10} p)}$$

en utilisant la pression partielle de vapeur p du soluté au lieu de l'activité ; ces pressions partielles étant très faibles à la température ordinaire, les résultats obtenus par la formule 6 seront extrêmement approchés.

Le calcul a été ainsi fait pour l'alcool éthylique, à partir des données de tension superficielle de L. Bircumshaw [7] et des données de pression partielle de vapeur de M. Wrewsky [74]. J'ai porté sur la courbe I de la figure 13 les aires $\alpha = \frac{1}{Nq}$ calculées à partir des valeurs de q publiées

par Rideal et Schofield ; la concentration des solutions (poids d'alcool pour 100 g. de solution) a été portée en abscisse. Le calcul fait en extrapolant seulement la loi de Van t' Hoff et en

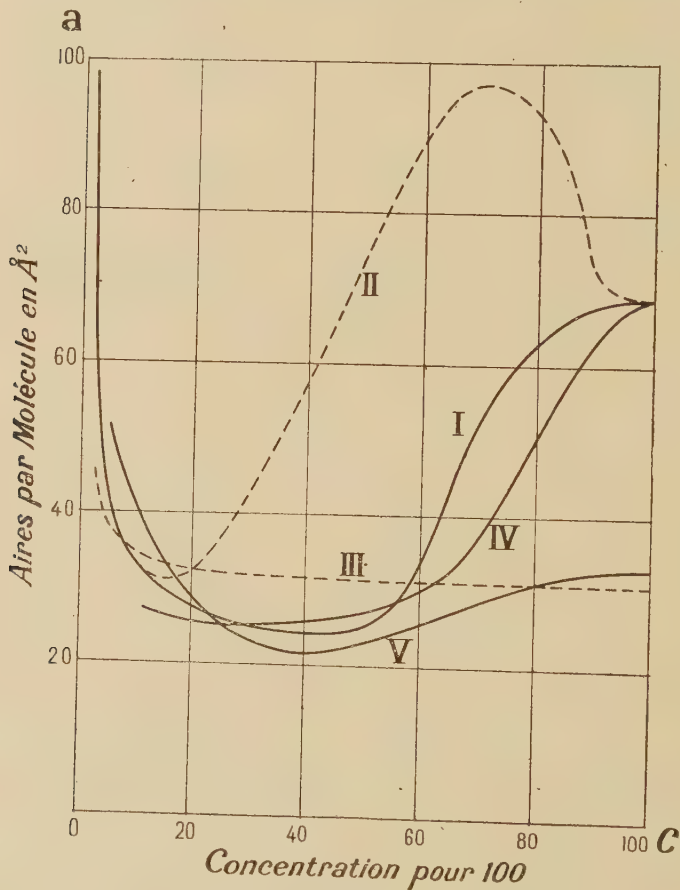


Fig. 13.

se servant des valeurs réelles de la tension superficielle aurait donné la courbe II. Le calcul fait par Langmuir pour l'acide propionique, en extrapolant en même temps la loi de Van t' Hoff et la relation de Szyszkowski aurait donné la courbe III.

On voit tout de suite les erreurs auxquelles on s'expose dans l'application de la théorie de Gibbs, par un mauvais choix des données de départ.

La courbe correcte I passe par un minimum $24 \text{ \AA}^2$, en très bon accord avec les valeurs trouvées par Adam pour les acides; il n'est pas douteux que les molécules d'alcool soient alors orientées verticalement conformément à l'hypothèse de Langmuir. Nous verrons par la suite qu'il est beaucoup plus difficile de trouver une interprétation pleinement satisfaisante de la partie ascendante de la courbe aux fortes concentrations.

Dans le cas des solutions peu concentrées d'acides gras, Rideal et Schofiel ont calculé, en tenant compte de la dissociation électrolytique, les aires a occupées par molécule d'acide adsorbé, pour diverses concentrations (A partir des données de tension superficielle de Szyszkowski (*loc. cit.*) et de A. Frumkin [26] au moyen de la relation 1 qui est valable dans ce cas). Les courbes donnant $\frac{Fa}{RT}$ en fonction de F sont absolument analogues à celles donnant $\frac{pv}{RT}$ en fonction de p pour les gaz. En particulier, pour des pressions superficielles comprises entre 30, et 6 à 12 dynes (selon l'acide), les variations de $\frac{Fa}{RT}$ sont représentées, pour tous les acides étudiés, par des droites parallèles; on peut donc écrire dans ce domaine :

$$\frac{Fa}{RT} = \frac{b}{RT} \times F + \frac{x}{N}$$

ou :

$$F(a - b) = x \frac{RT}{N},$$

loi absolument analogue à la loi des gaz :

$$p(v - b) = xRT.$$

La valeur du coefficient x dépend de l'acide; la constante b , est la même pour tous les acides appartenant à une même série; elle représente l'aire la plus petite que peut occuper

une molécule dans la couche monomoléculaire superficielle (par analogie avec le covolume b dans le cas des gaz).

Pour les acides normaux, de C^4 à C^{12} $b = 24,3 \text{ \AA}^2$

Pour les acides iso de C^4 à C^6 $b = 25,1 \text{ \AA}^2$

Ces valeurs sont en excellent accord avec celles obtenues pour les couches monomoléculaires d'acides insolubles.

Autres travaux. — Plus récemment, Harkins [34] a repris les calculs de Rideal et Schofield sur l'alcool éthylique en gardant les mêmes données de tension superficielle de Bircumshaw, mais en utilisant des données de pression partielle de vapeur différentes déterminées par J. E. Dobson [18] ; les aires obtenues sont données par la courbe IV de la figure 13 ; la courbe V donne les résultats relatifs à l'alcool méthylique. Dans le cas de l'alcool éthylique, l'aire minima obtenue par Harkins est sensiblement la même que celle obtenue par Rideal et Schofield, mais les abscisses de ces minima diffèrent sensiblement, bien que seules les données de pression partielle de vapeur soient différentes.

Pour l'acide butyrique, R. Bury [10] utilisant des mesures directes d'activité faites en collaboration avec E. R. Jones [11] et des données de tension superficielle de K. Drucker [19], trouve que l'aire occupée par molécule dans la couche de Gibbs est sensiblement constante et égale à $34,7 \text{ \AA}^2$ pour des solutions renfermant de 2,3 à 61 o/o d'acide. D'après Harkins, qui a fait le même calcul en utilisant les mêmes données d'activité de Bury et Jones, mais des données de tension superficielle différentes de P. Rehinder [59], lorsque la concentration de la solution varie, l'aire par molécule passe par un minimum de $26 \text{ \AA}^2$ pour une concentration 10 o/o environ (voir la figure 19 plus loin). La divergence entre ces résultats est très notable.

Conclusion. — Si, dans l'ensemble, les résultats obtenus dans l'étude des couches adsorbées à la surface des solutions

cadrent assez bien avec l'hypothèse de l'orientation de Langmuir, des divergences assez notables existent dans le détail entre les divers expérimentateurs.

Alors que l'étude des couches monomoléculaires d'acides insolubles peut-être faite directement, l'étude des couches adsorbées à la surface des solutions doit être faite indirectement à partir de la théorie de Gibbs. Cette théorie, nous l'avons vu, exige pas mal de précautions dans son application, et même lorsqu'elle est appliquée correctement, elle nécessite l'emploi de données (sur la tension superficielle, la pression partielle de vapeur ou l'activité) d'une précision pas toujours suffisante. Enfin on doit noter qu'il a fallu faire appel à une hypothèse supplémentaire sur la répartition en profondeur des molécules adsorbées.

Il paraissait très désirable de faire des expériences avec une méthode unique s'appliquant aussi bien aux couches de Gibbs qu'aux couches monomoléculaires insolubles. A la suite des résultats encourageants obtenus dans l'étude de la polarisation elliptique par réflexion à la surface des solutions salines, j'ai appliqué la même méthode à l'étude des solutions aqueuses d'acides gras de C^2 à C^{12} , et des couches monomoléculaires données par l'acide en C^{16} à la surface de l'eau.

Cette deuxième partie sera divisée en trois chapitres. Le premier sera consacré à l'étude des solutions d'acides C^2 à C^{12} . L'étude des couches d'acides C^{16} sera faite dans le chapitre II; nous retrouverons dans ce chapitre un certain nombre des résultats obtenus par Adam. Dans le dernier chapitre, je montrerai en particulier que les deux sortes de couches envisagées ici ont bien des structures identiques, ainsi que l'avait supposé Langmuir, et que l'on passe insensiblement des couches de Gibbs aux couches insolubles lorsque le nombre d'atomes de carbone contenus dans la molécule augmente. J'étudierai également dans ce chapitre la structure superficielle des liquides purs, et plus particulièrement des acides purs.

CHAPITRE PREMIER

Etude des solutions aqueuses d'acides C^2 à C^{12}

Solutions d'acides C^2 à C^4 , complètement miscibles à l'eau. — Tous les résultats obtenus dans cette étude se trouvent rassemblés dans les courbes des figures 14 et 15, dans lesquelles les ellipticités K produites par les solutions diversement concentrées sont portées en ordonnées. Les abscisses de la figure 14 sont les concentrations c des solutions, poids d'acide en grammes contenu dans 100 g. de solution. Ces concentrations ont été déterminées par titrage à la soude avec la phtaléine comme indicateur, en utilisant les densités publiées par K. Drucker [19] et des mesures directes faites avec un densimètre de précision. Dans le cas de la figure 15, la concentration des solutions a été indiquée en portant en abscisses la fraction moléculaire N , rapport du nombre de molécules d'acide au nombre total de molécules (acide et eau) formant la solution (1). Comme dans toutes les mesures précédentes, chaque valeur de K est la moyenne de 64 pointés, 32 pointés étant faits pour chacun des azimuts $+ 86^\circ$ et $- 86^\circ$ du polariseur ; les solutions peu concentrées étaient essuyées quatre ou cinq fois pendant la série de pointés, les solutions concentrées une fois seulement avant chaque série

(1) Pour la clarté de la figure 15, j'ai supprimé quelques points expérimentaux relatifs aux solutions peu concentrées ; ces points sont indiqués sur la figure 14.

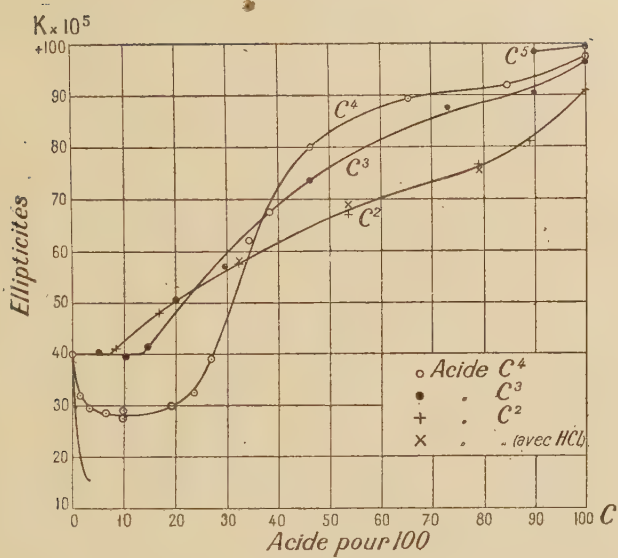


Fig. 14.

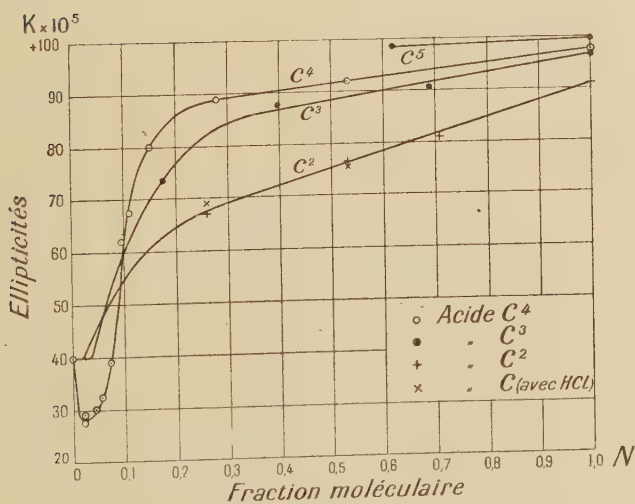


Fig. 15.

de pointés. Les températures extrêmes atteintes par les diverses solutions pendant les mesures ont été les suivantes :

Acide	C ²	C ³	C ⁴
Temp. extrêmes . .	17°3-21°4	15°3-21°3	14°9-19°5

On peut noter dès maintenant que la variation de K en fonction de la concentration ou de la fraction moléculaire n'est pas linéaire. On notera également la présence d'un palier $K = + 0,00040$ égal à l'ellipticité donnée par l'eau pure, sur les courbes relatives aux solutions peu concentrées des acides C² et C³, ainsi que l'existence d'un minimum sur la courbe relative à l'acide C⁴; ce dernier minimum se produit à 15° pour une concentration $c = 9,91$ o/o ($N = 0,0222$), il a pour valeur $K = + 0,00028$ environ.

Solutions d'acides C⁵ à C¹² non complètement miscibles à l'eau.— A partir du terme en C⁵ les acides gras ne sont plus miscibles à l'eau en toutes proportions; l'étude des mélanges d'acide et d'eau devrait donc comprendre deux parties: étude des solutions aqueuses d'acide, et étude des solutions d'eau dans l'acide. En fait l'étude de ces dernières solutions, renfermant une proportion extrêmement grande d'acide, n'a été faite que pour l'acide en C⁵; pour les acides plus élevés j'ai étudié seulement les acides purs (première partie).

Pour tous les acides l'étude des solutions aqueuses a été faite sur des solutions dans l'eau pure, et aussi dans l'eau acidulée par HCl (en général solutions HCl N/20), pour permettre la comparaison avec les couches monomoléculaires d'acides insolubles qui ont été étudiées par la plupart des expérimentateurs sur l'eau acidulée.

Les résultats relatifs à l'acide valérianique *normal* ont été

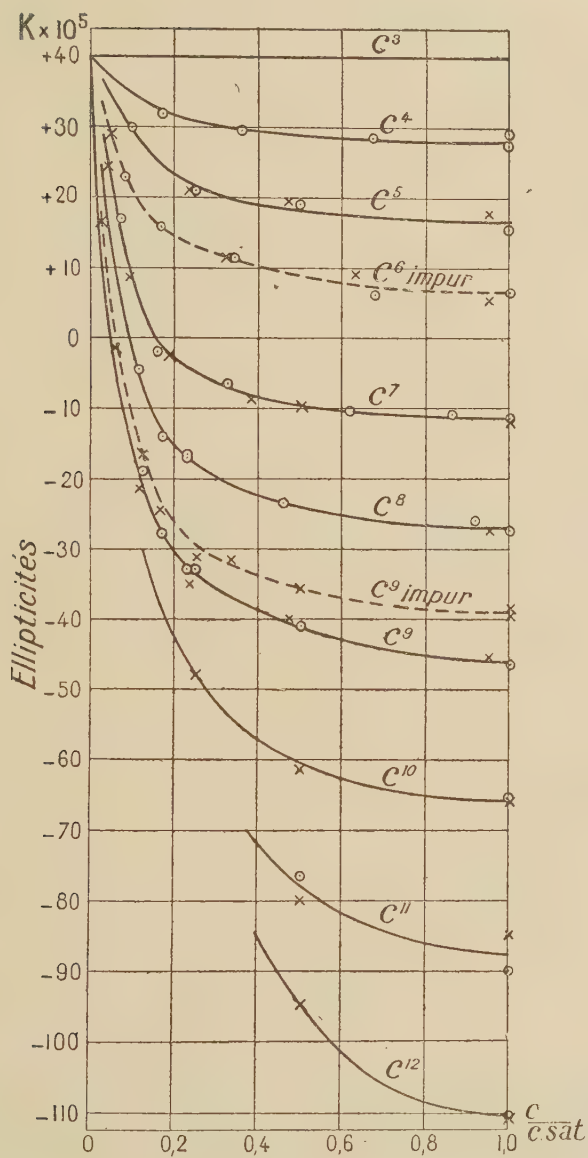


Fig. 16.

reportés sur la figure 14. L'ellipticité relative aux solutions aqueuses tend vers une limite minima $K = + 0,00016$ qui est atteinte lorsque la solution est saturée. On notera la diminution régulière des ellipticités minima lorsqu'on passe des acides C^3 à C^4 et C^4 à C^5 ,

La figure 16 groupe l'ensemble des résultats obtenus jusqu'au terme en C^{12} (1). Les ellipticités K sont portées en ordonnées. La solubilité devenant très rapidement décroissante pour les acides supérieurs à C^5 quand le nombre d'atomes de carbone de la molécule augmente, j'ai porté en abscisses le rapport $\frac{c}{c_{\text{sat}}}$ de la concentration c de la solution considérée à celle de la solution saturée du même acide; la valeur $\frac{c}{c_{\text{sat}}} = 1$ correspondra donc pour tous les acides non complètement miscibles à l'eau, aux solutions saturées.

J'ai reporté sur la figure le palier relatif à l'acide propionique et la courbe donnée par les solutions étendues d'acide butyrique; pour ce dernier acide, miscible à l'eau en toutes proportions, l'abscisse 1 correspond à la solution donnant l'ellipticité minima.

Détails expérimentaux. — Les diverses solutions relatives à un même acide étaient préparées en diluant une solution de départ saturée.

Jusqu'au terme en C^7 , la concentration a été déterminée, comme précédemment, par titrage à la soude avec la phtaléine comme indicateur.

Pour les acides C^8 et C^9 , la phtaléine n'aurait pas donné des résultats suffisamment précis; j'ai opéré de la façon suivante: les courbes donnant les ellipticités en fonction de $\frac{c}{c_{\text{sat}}}$ étant tracées, j'ai mesuré les ellipticités données par deux solutions faites

(1) Les acides C^{10} à C^{12} , ainsi que les acides C^{14} et C^{16} étudiés par la suite, proviennent de la maison Verley à Saint-Denis. J'adresse ici tous mes remerciements à Mlle François, chef de Travaux à la Faculté de Pharmacie, qui a eu l'obligeance de se charger de la purification de ces acides, opération particulièrement délicate.

par pesée pour chaque acide; en reportant les valeurs de K ainsi obtenues sur la courbe, il est facile de déterminer la concentration des solutions saturées. La seule précaution à prendre est de choisir la concentration de ces solutions dans la région où la courbe monte un peu rapidement, une faible variation de concentration se traduira par une variation relativement grande de K . Je n'ai pas déterminé la concentration des solutions d'acides C^{10} à C^{12} .

La solubilité de tous ces acides est très faible, et surtout elle se produit principalement par diffusion des molécules de la couche superficielle adsorbée vers le reste de la solution; il était donc nécessaire de prendre beaucoup de soins pour obtenir une solution de départ qui fût vraiment saturée.

Pour les solutions d'acides liquides à la température ordinaire (jusqu'à C^9), l'eau et l'acide contenus dans une ampoule à décantation étaient agités très fréquemment; la solution était ensuite laissée pendant plusieurs jours au repos avant son emploi pour permettre une séparation complète de la solution et de l'acide en excès. Deux titrages faits à plusieurs jours d'intervalle (jusqu'à l'acide en C^7) permettaient de s'assurer que la concentration de la solution n'avait pas augmenté dans l'intervalle. Il est d'ailleurs facile de s'apercevoir que la solution de départ n'est pas saturée; dans ce cas, en effet, la tangente au point correspondant de la courbe donnant K en fonction de $\frac{c}{c_{\text{sat}}}$ n'est pas horizontale.

On trouvera dans le tableau suivant les concentrations c_{sat} des solutions saturées, ainsi que les températures extrêmes atteintes par les diverses solutions au cours des mesures :

Acide	C^5	C^6	C^7	C^8	C^9
c_{sat} o/o . . .	3,72 à 21°	0,951 à 20°	0,285 à 15°9	0,105 à 14°9	0,0206 à 14°9
Temp. extrêmes.	15°-21°6	15°-22°	14°-21°6	14°8-19°	14°8-17°1

Pour les acides C^{10} à C^{12} , solides à la température ordinaire et extrêmement peu solubles, les solutions étaient faites dans l'eau chaude, en présence d'acide fondu; on obtenait ainsi une solution saturée à 60° environ, qui abandonnait par refroidissement de très petits cristaux d'acide solide; la solution était filtrée très

rapidement sur un filtre en papier Joseph de très petite dimension pour éviter l'adsorption de l'acide dissous par le filtre ; les premières portions filtrées, qui auraient pu être un peu appauvries en acide par cette adsorption, étaient rejetées. Pour ces solutions, les variations de température ont atteint au maximum 1°7.

Le nettoyage de la surface produit pour ces acides une variation notable d'ellipticité. Dans le cas de l'acide en C^{12} , l'ellipticité mesurée sans aucun nettoyage est de l'ordre de $-0,00110$; mesurée immédiatement après un essuyage, elle est d'environ $-0,00035$ et augmente rapidement en valeur absolue pour atteindre la valeur $-0,00090$ environ au bout de 7 minutes ; la variation se produit ensuite plus lentement, et l'ellipticité revient à sa valeur initiale au bout d'une demi-heure environ.

Dans le cas de l'acide en C^{10} , la variation d'ellipticité produite par un essuyage est plus faible, de l'ordre de $0,00010$ environ, et l'ellipticité revient à sa valeur initiale beaucoup plus rapidement, en 4 ou 5 minutes environ.

Les valeurs de K relatives à ces trois acides ont été mesurées une dizaine de minutes après un essuyage de la surface pour les solutions d'acide en C^{10} , et une heure après pour celles des acides en C^{11} et C^{12} .

Considérations générales sur les résultats expérimentaux obtenus. — L'examen des courbes de la figure 16 appelle les observations suivantes :

1° Pour les solutions des divers acides non complètement miscibles à l'eau, les variations de l'ellipticité en fonction de la concentration suivent une marche analogue. Lorsque la concentration croît, l'ellipticité décroît d'abord rapidement, puis tend vers une valeur limite minima, pour laquelle la tangente à la courbe est horizontale, atteinte lorsque la solution est saturée.

2° L'addition de HCl paraît n'avoir aucune influence sur la marche du phénomène.

3° Les ellipticités limite minima données par les solutions saturées décroissent très régulièrement lorsque le nombre d'atomes de carbone de la molécule augmente, ou, ce qui revient au même, lorsque la longueur de la chaîne hydrocarbonée croît.

4° Les ellipticités données par les solutions d'acide butyrique (C^4) de concentration inférieure à 9,91 o/o (concentration donnant le minimum absolu d'ellipticité) suivent les mêmes variations que celles données par les solutions des acides plus élevés dans la série. En particulier, on notera que la diminution régulière des ellipticités minima commence à partir du palier $K = + 0,00040$ des solutions d'acide propionique (C^3), en passant par le minimum des solutions d'acide en C^4 ; la surface des solutions correspondantes pré-

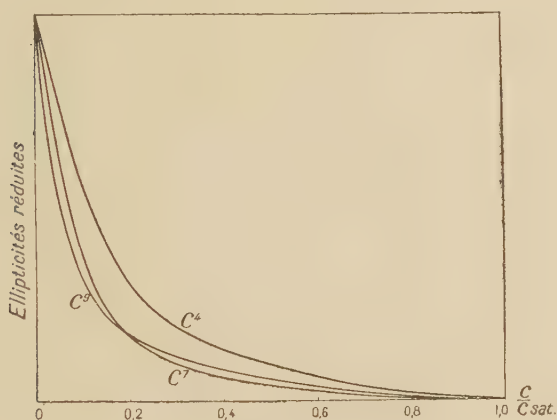


Fig. 17.

sente donc une structure identique à celle des solutions saturées des acides non complètement miscibles à l'eau.

5° Si, par un choix convenable de l'échelle des ordonnées pour chaque acide, on s'arrange de façon à obtenir pour tous les acides les mêmes ordonnées pour les abscisses 0 et 1, les courbes obtenues sont très voisines, mais ne sont pas cependant superposables (fig. 17). Elles se déplacent vers les ellipticités plus petites lorsqu'on passe de l'acide en C^4 à l'acide en C^3 et à l'acide en C^6 ; les courbes relatives aux acides C^7 , C^8

et C^9 sont également situées au-dessous de celle relative à l'acide en C^6 ⁽¹⁾.

Existence de l'adsorption superficielle. — En l'absence d'adsorption superficielle, les ellipticités données par des solutions à des concentrations différentes d'un même acide dans l'eau, devraient varier très régulièrement en fonction de la concentration, depuis la valeur $K = + 0,00040$ relative à l'eau, jusqu'à la valeur relative à l'acide pur. Il semble même que la variation d'ellipticité, exprimée en fonction de la fraction moléculaire N , ne devrait pas s'écarter beaucoup d'une variation linéaire ⁽²⁾.

En fait, les figures 14 à 16 montrent que les variations de K sont loin d'être celles prévues et qu'il se passe tout autre chose qu'un simple mélange. L'écart, qui est considérable pour les acides élevés non complètement miscibles, diminue avec le nombre d'atomes de carbone de la molécule; mais même pour l'acide C^3 , l'allure des courbes des figures 14 et 15 relatives aux solutions peu concentrées indique que la surface libre et l'intérieur de ces solutions ont certainement des structures différentes.

Nous verrons par la suite, d'une façon plus précise, que les ellipticités minima données par les acides supérieurs à C^3 , ainsi que les paliers des solutions d'acides C^3 et C^2 , sont tout à fait caractéristiques de l'existence de l'adsorption superficielle.

L'étude des variations d'ellipticité produites par essuyage

⁽¹⁾ Pour la clarté de la figure, je n'ai indiqué sur celle-ci que les courbes relatives aux acides C^4 , C^7 et C^9 ; les courbes relatives à ces deux derniers acides, ainsi que celle relative à l'acide C^8 , se coupent mutuellement; il est bien difficile de savoir si les différences observées entre ces trois dernières courbes sont bien réelles, ou si elles sont dues aux erreurs expérimentales.

⁽²⁾ La variation serait linéaire si l'ellipticité était proportionnelle au nombre de molécules d'acide présentes sur une aire donnée de la surface libre.

de la surface des solutions d'acide C^{10} va nous montrer d'ailleurs d'une manière particulièrement concrète l'existence de la couche adsorbée de Gibbs.

Etude des solutions d'acide C^{10} . — Les expériences ont été faites sur une solution saturée dans l'eau pure. La solution, contenue dans une cuve allongée, avait un volume de 500 cm^3 et présentait une surface libre de 320 cm^2 ; celle-ci était essuyée toutes les 5 minutes; les ellipticités successives étaient mesurées tous les 10 essuyages au début, puis tous les 20 essuyages.

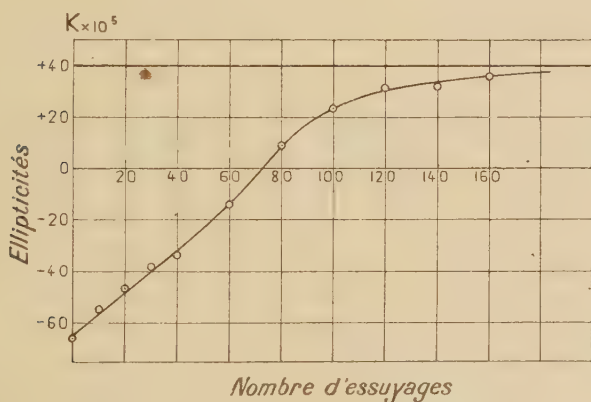


Fig. 18.

La courbe ci-dessus (fig. 18), dans laquelle le nombre d'essuyages effectué depuis le début de l'opération est porté en abscisses, et l'ellipticité correspondante en ordonnées, donne l'ensemble des résultats obtenus.

Lorsque le nombre d'essuyages croît, l'ellipticité remonte progressivement et tend asymptotiquement vers la valeur $+0,00040$ donnée par l'eau pure. Il n'est pas douteux que ces variations d'ellipticité ne soient dues à l'enlèvement de la couche de Gibbs existant à la surface, couche qui se reforme

ensuite par diffusion des molécules d'acide de l'intérieur vers la surface de la solution, avec appauvrissement de l'intérieur en acide. Ce dernier se trouvant en excès dans la couche superficielle, on finit par enlever par des essuyages successifs la plus grande partie de l'acide se trouvant initialement en solution. La diffusion des molécules d'acide de l'intérieur vers la surface de la solution est d'autant plus rapide que le poids moléculaire de l'acide est plus petit : une demi-heure est nécessaire, nous l'avons vu, pour la formation d'une nouvelle couche de Gibbs dans le cas des solutions saturées d'acide C^{12} ; 5 minutes suffisent dans le cas de l'acide en C^{10} . Les solutions d'acide C^9 ne sont pas sensibles à l'influence des essuyages.

Influence des gouttelettes d'acide en excès sur la surface. — Des gouttes d'un acide gras soluble, déposées sur une surface d'eau pure ou d'eau acidulée, sont soumises à une agitation analogue à celle observée par Lord Rayleigh dans le cas du camphre; cette agitation est due, ainsi que l'a montré Marcelin [48], à la formation d'une couche monomoléculaire qui entre en solution d'une façon irrégulière. Il était intéressant de chercher si la couche ainsi produite par extension directe à partir de l'acide déposé sur la surface, était identique ou non à la couche de Gibbs se formant à la surface des solutions saturées.

L'expérience a été faite en déposant systématiquement quelques gouttelettes d'acide sur la surface de la solution saturée correspondante ⁽¹⁾. Dans ces conditions, l'ellipticité donnée par une solution saturée n'est aucunement modifiée par la présence des gouttelettes d'acide, qui restent d'ailleurs

(¹) Il va sans dire que la solution était débarrassée complètement de toute trace d'acide en excès.

parfaitement immobiles si la solution est vraiment saturée (1).

La couche de Gibbs en équilibre avec une solution saturée doit donc être considérée comme identique à la couche produite par extension directe à partir des gouttes d'acide, couche qui est en équilibre avec celles-ci. Cette remarque est importante, car elle nous permettra de considérer les couches de Gibbs adsorbées à la surface des solutions saturées, comme absolument analogues aux couches monomoléculaires saturées données par les acides insolubles.

Orientation verticale et juxtaposition des molécules déduites de la loi de Gibbs. — La courbe de la figure 14 relative à l'acide butyrique est assez analogue à la courbe de la figure 13 donnant les aires α occupées par chaque molécule d'alcool éthylique à la surface de ses solutions aqueuses ; cette analogie nous amène à évaluer les mêmes aires α pour les solutions d'acide butyrique.

J'ai fait le calcul à partir des valeurs de la quantité $\frac{Fa}{RT}$, déduites des courbes publiées par Rideal et Schofield [60], et des valeurs correspondantes de F publiées par Szyszkowski [68]. Les aires ainsi obtenues sont données par la courbe II de la figure 19. Nous avons déjà vu dans l'introduction que le même calcul a été fait par Harkins [34] à partir de mesures directes d'activités ; les aires publiées par Harkins sont portées sur la courbe I.

J'ai déjà noté les divergences existant entre les diverses valeurs des aires obtenus à partir de l'équation de Gibbs (ici 26,3 et 31,5 Å² pour les aires minima) ; néanmoins, les

(1) Toutes les précautions prises pour éliminer l'excès d'acide étaient donc inutiles si l'on avait voulu mesurer simplement l'ellipticité donnée par les solutions saturées ; mais, *a priori*, le résultat obtenu n'était pas évident ; nous verrons en effet au chapitre suivant, que les acides solides donnent des résultats complètement différents.

deux courbes de la figure 19 sont assez voisines. En particulier, les valeurs minima de a sont obtenues sur les deux courbes pour la même concentration de 10 o/o environ, concentration qui est justement celle de la solution produisant le minimum absolu d'ellipticité.

Harkins a fait également les calculs pour les solutions

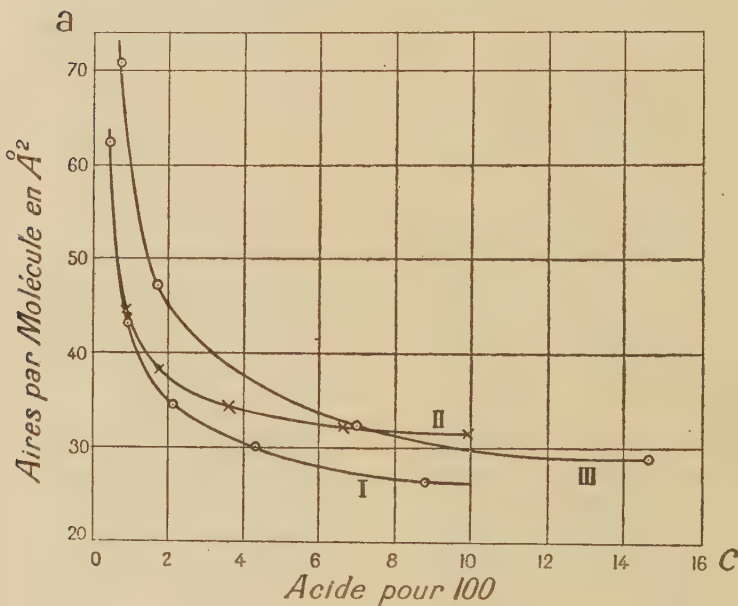


Fig. 19.

d'acide propionique ; ils conduisent à la courbe III qui présente un minimum de $28,8 \text{ \AA}^2$ pour une concentration de 14 o/o environ. La courbe de la figure 14 nous montre, par ailleurs, que le palier $K = + 0,00040$ donné par les solutions peu concentrées d'acide propionique cesse pour une concentration de 13 o/o environ ; ici encore, la coïncidence est très remarquable.

Pour les solutions d'acide acétique, les calculs n'ont pas

été faits à ma connaissance ; cependant, étant donné d'une part la grande analogie des propriétés superficielles des alcools et des acides, et d'autre part l'existence d'un minimum pour les aires α occupées par molécule des alcools éthylique (homologue de l'acide acétique) et méthylique (homologue inférieur de l'acide acétique) à la surface de leurs solutions, il est absolument certain qu'il existe une solution d'acide acétique d'une concentration déterminée pour laquelle l'aire α est minima. La concentration de cette solution ne doit probablement pas être très grande ⁽¹⁾, et l'ellipticité correspondante ne doit pas par conséquent être très supérieure à la valeur $K = + 0,00040$ relative au palier donné par les solutions peu concentrées de cet acide.

En ce qui concerne les acides non complètement miscibles à l'eau, j'ai pu faire le calcul des aires pour les acides C^5 et C^6 ⁽²⁾ ; les résultats sont indiqués sur la figure 20, sur laquelle les rapports $\frac{c}{c_{\text{sat}}}$ sont portés en abscisses ; j'ai reporté également la courbe relative à l'acide butyrique, ramenée à la même échelle des abscisses.

⁽¹⁾ A l'appui de cette supposition, on peut noter que les solutions d'alcools éthylique et méthylique pour lesquelles la couche de Gibbs est saturée, ont des concentrations assez voisines (d'après les courbes IV et V de la figure 13 donnant les résultats d'Harkins qui sont comparables entre eux). On peut penser qu'il en est de même pour les solutions d'acides acétique et propionique ; on est d'ailleurs guidé par l'allure des courbes des figures 14 et 15, relatives aux solutions de faibles concentrations de ces deux acides. Nous verrons par la suite que cette supposition est confirmée par les résultats de l'étude des acides au moyen des rayons X.

⁽²⁾ Le calcul a été fait, comme précédemment pour l'acide butyrique, en utilisant les valeurs de $\frac{Fa}{RT}$ publiées par Rideal et Schofield [60], et les valeurs correspondantes de F publiées par Szyszkowski [68] pour l'acide C^5 , et Frumkin [26] pour l'acide C^6 .

L'insuffisance des données de tension superficielle pour les solutions concentrées des acides C^6 , C^7 et C^8 , ne m'a pas permis d'étendre le calcul à ces acides.

Pour ces deux acides, les aires a diminuent lorsque la concentration des solutions augmente ; elles tendent vers des limites minima ayant respectivement pour valeur 30,4 et 28,2 Å², qui sont atteintes pour $\frac{c}{c_{\text{sat}}} = 1$, c'est-à-dire lorsque les ellipticités K atteignent elles-mêmes leur valeur limite

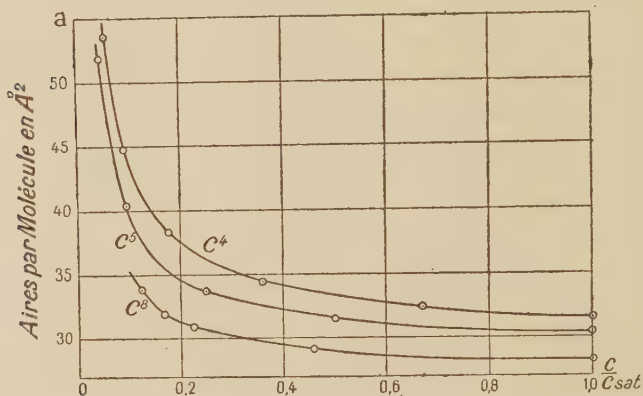


Fig. 20.

En résumé, pour tous les acides étudiés, les solutions pour lesquelles l'ellipticité par réflexion est minima (y compris les solutions d'acides C^2 et C^3 donnant un palier) sont aussi celles pour lesquelles les aires a sont elles-mêmes minima. Cette coïncidence très remarquable constitue une vérification particulièrement précise de la loi de Gibbs et des calculs d'aires qui en ont été déduits, ainsi que de l'hypothèse de l'orientation et de la juxtaposition des molécules qui s'y rattache.

On peut noter également que le parallélisme très étroit existant entre les variations des ellipticités données par les solutions peu concentrées des divers acides gras, et les variations des aires a relatives aux mêmes solutions, se maintient lorsqu'on passe des acides non complètement miscibles aux

acides complètement miscibles (comparer les figures 16 et 20). A ce point de vue, les recherches actuelles montrent que pour chaque acide complètement miscible, il existe une solution particulière, d'une concentration bien déterminée (9,9 o/o pour l'acide C⁴), jouant en quelque sorte le même rôle que les solutions saturées des acides non complètement miscibles. Toutes ces solutions particulières sont telles que les aires a et les ellipticités par réflexion sont minima ⁽¹⁾.

Tous ces résultats ont été obtenus en s'appuyant sur la loi de Gibbs ; les mesures d'ellipticités permettent de vérifier d'une manière plus directe et complètement indépendante de cette loi, l'hypothèse de l'orientation verticale des molécules d'acide adsorbées à la surface des solutions saturées.

Orientation verticale des molécules d'acide à la surface des solutions saturées. — La courbe de la figure 21, obtenue en portant en ordonnées les ellipticités minima données par les

(1) Il est possible que ce dernier point ne soit pas rigoureusement exact en ce qui concerne les solutions d'acides présentant un point critique de miscibilité avec l'eau, étudiées à une température très peu inférieure à la température critique de miscibilité. Pour ces corps en effet, la variation de l'ellipticité en fonction de la concentration doit être représentée, au-dessus de cette température, par une courbe analogue à celle de l'acide butyrique (fig. 14 et 15, p. 71) ; au-dessous de cette température, la courbe doit se couper et donner deux courbes distinctes comme l'acide valérianique. Dire que les solutions aqueuses saturées sont telles que les ellipticités et les aires a correspondantes sont minima, revient à admettre que la coupure de la courbe se fait au minimum d'ellipticité ; ceci est fort possible mais n'est pas absolument obligé. En particulier, étant donné l'allure de la courbe, il est au moins aussi vraisemblable de supposer que celle-ci se coupe dans sa partie rapidement ascendante ; dans ce dernier cas, les solutions saturées pour des températures très peu inférieures à la température critique de miscibilité, seraient plus concentrées que les solutions pour lesquelles les ellipticités et les aires a sont minima.

diverses solutions saturées ⁽¹⁾, et en abscisses le nombre d'atomes de carbone contenus dans la molécule des acides

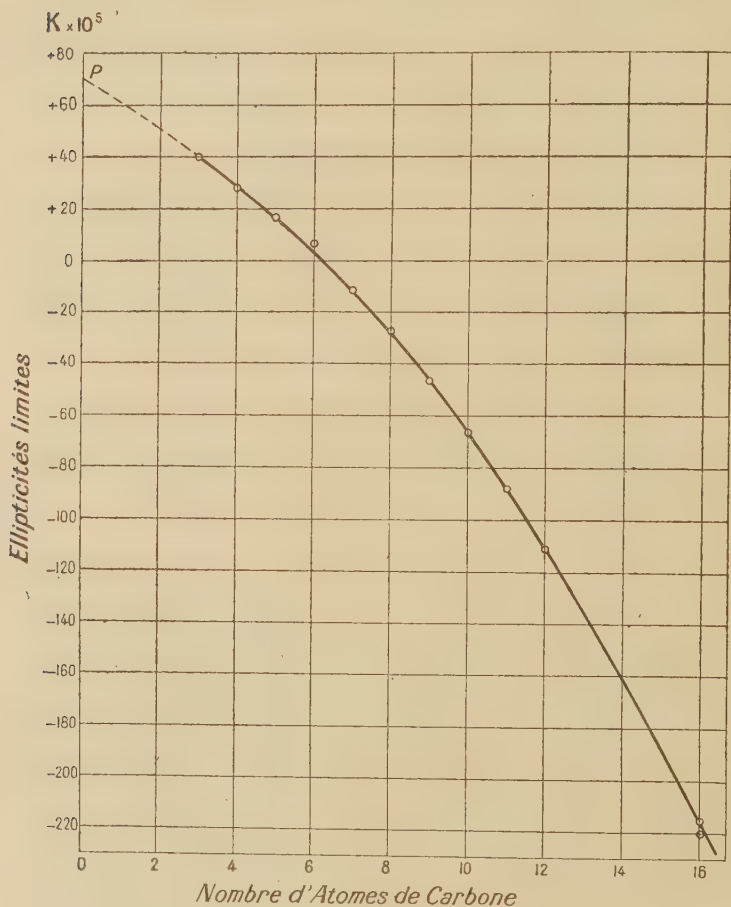


Fig. 21.

⁽¹⁾ Comme précédemment, j'ai porté également sur la figure 21 les valeurs de K relatives au palier donné par les solutions d'acide propionique, et au minimum donné par celles d'acide butyrique.

correspondants, met parfaitement en évidence la diminution très régulière ⁽¹⁾ de ces ellipticités minima, lorsque le nombre d'atomes de carbone de la molécule augmente. Ainsi que je l'ai déjà noté, cette diminution a lieu à partir du terme en C^3 .

Les ellipticités minima données par les solutions aqueuses des acides gras, dépendent donc d'une façon très étroite du nombre d'atomes de carbone contenus dans la molécule, ou ce qui est équivalent, de la longueur de celle-ci. Ce résultat est complètement différent de celui donné par les acides purs ; nous avons vu que, dans ce dernier cas, les ellipticités sont pratiquement indépendantes de la longueur de la molécule.

Indépendamment de tous calculs d'aires faits à partir de la formule de Gibbs, si nous admettons provisoirement la validité de la théorie de Drude dans ce cas, nous sommes forcés d'admettre que l'épaisseur e de la couche de passage existant à la surface des solutions saturées d'acides gras, est sensiblement proportionnelle à la longueur de la molécule de l'acide dissous ⁽²⁾ ; pour remplir cette condition, il est nécessaire que les molécules d'acide adsorbées soient orientées perpendiculairement à la surface libre de la solution.

Comparaison avec les résultats obtenus par l'étude des acides gras aux rayons X. — En étudiant aux rayons X comment varient les trois paramètres définissant le réseau cristallin d'une série d'acides gras à l'état solide à nombre

(1) Je rappelle que l'acide C^6 étudié n'était pas parfaitement pur.

(2) D'après la théorie de Drude, en effet, l'ellipticité K est égale au produit de l'épaisseur e de la couche, par une fonction de l'indice moyen $\bar{x}$ de cette couche et de l'indice n du support ; ces indices ne varient pas beaucoup lorsqu'on passe d'un acide à l'autre de la série.

Nous verrons par la suite que si cette théorie explique assez bien les variations d'ellipticité observées, elle est cependant impuissante à rendre compte des valeurs mêmes de ces ellipticités.

croissant d'atomes de carbone, on trouve que l'un des paramètres d_1 augmente régulièrement, les deux autres paramètres d_2 et d_3 restant sensiblement constants. On explique en général ce résultat en admettant que chaque maille élémentaire contient deux molécules d'acide, et que celles-ci sont allongées suivant la direction d_1 ; la longueur de la molécule est donc proportionnelle à la grandeur du paramètre d_1 .

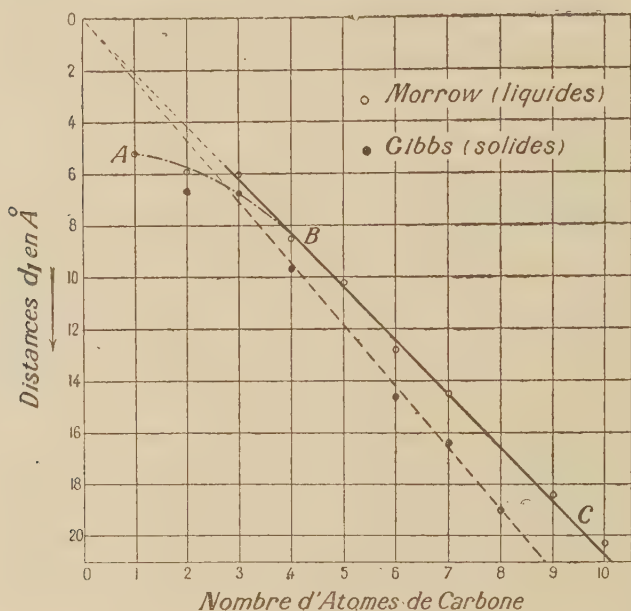


Fig. 22.

Je citerai ici plus particulièrement les expériences de R. E. Gibbs [28], qui a étudié la série complète des acides C^1 à C^{11} à l'état solide; les valeurs du paramètre d_1 trouvées par lui sont indiquées sur la figure 22. D'après R. E. Gibbs, la longueur de la molécule d'acide est proportionnelle au nombre d'atomes de carbone pour les acides supérieurs à C^3 ;

il se produit un brusque changement, bien visible sur la figure, pour les acides acétique et formique.

Des résultats analogues ont été trouvés par J. J. Trillat [70] dans l'étude des savons de plomb donnés par les divers acides gras. Les épaisseurs des feuillets élémentaires des savons sont également proportionnelles au nombre d'atomes de carbone contenus dans la molécule d'acide pour les acides supérieurs à C^3 ; il se produit aussi un brusque changement pour les acides C^1 et C^2 .

L'étude de la diffraction des rayons X a été faite également sur les acides gras à l'état liquide. D'après R. M. Morrow [50], les acides C^1 à C^{11} à l'état liquide donnent deux maxima de diffraction : un maximum principal dont la position est sensiblement fixe, et un maximum secondaire dont la position varie avec le nombre d'atomes de carbone contenus dans la molécule ⁽¹⁾. Les distances d_1 déduites par la formule de Bragg de la position de ce dernier maximum ⁽²⁾, qui seraient d'après Morrow proportionnelles à la longueur de la molécule des acides, ont été reportées sur la figure 22.

La courbe publiée par Morrow dans son mémoire était la courbe ABC, comprenant la droite BC et la courbe AB, lais-

(¹) J. THIBAUD et J. J. TRILLAT ont montré dans deux notes récentes [69] que des erreurs très notables pouvaient être faites dans l'étude de la diffraction des rayons X par les liquides, si le rayonnement X utilisé n'était pas rigoureusement monochromatique.

L'appareil employé par Morrow était le même que celui utilisé antérieurement par Stewart et Morrow dans leurs recherches sur les alcools [51]. La radiation X employée était la raie K_α du

molybdène ($\lambda = 0,71 \text{ \AA}$) isolée au moyen du zirconium. L'influence du fond continu avait été mise en évidence par l'étude de l'absorption du rayonnement par un écran en aluminium, et avait été éliminée par un choix convenable de la tension appliquée aux bornes du tube.

(²) Les distances d utilisées dans l'étude des acides purs (1^{re} partie) ont été déduites de la position du maximum principal.

sant assez en dehors le point expérimental relatif à l'acide propionique. En fait, il est facile de constater sur la figure que ce point expérimental se place extrêmement bien sur le prolongement de la droite BC, qui passe par l'origine. Nous retrouvons donc des résultats identiques à ceux obtenus dans l'étude des acides à l'état solide : proportionnalité entre la longueur des molécules d'acides et le nombre d'atomes de carbone contenus dans celle-ci ; brusque changement dans la variation de longueur de la molécule pour les acides C^2 et C^1 .

Il existe donc un parallélisme très étroit entre les variations de longueur de la molécule, lorsqu'on passe d'un acide gras à l'autre, et les variations correspondantes de l'ellipticité minima produite par réflexion à la surface des solutions aqueuses de ces acides ⁽¹⁾. D'après ce que nous avons vu au paragraphe précédent, il est ainsi permis d'affirmer, et ceci indépendamment des calculs d'aires faits à partir de la théorie de Gibbs, que les molécules d'acide gras adsorbées à la surface des solutions pour lesquelles l'ellipticité est minima, sont orientées verticalement.

Les mesures d'ellipticité nous ont même permis en passant, d'attribuer à la valeur de d_1 déterminée par Morrow pour l'acide propionique, un degré de précision que l'auteur lui-même ne lui avait pas attribué.

Insuffisance de la théorie de Drude. — Jusqu'ici, nous avons considéré uniquement les *variations* des ellipticités limites, et non les *valeurs mêmes* de ces ellipticités. Si l'on veut appliquer la théorie de Drude au calcul de ces dernières, on se heurte immédiatement à une difficulté.

⁽¹⁾ Je rappelle que, dans le cas de l'acide acétique, l'ellipticité produite par la solution de cet acide en équilibre avec une couche de Gibbs saturée ne doit pas être très supérieure à la valeur $+0,00040$, correspondant au palier des solutions d'acide propionique. La diminution régulière des ellipticités minima cesse donc brusquement pour les termes inférieurs à C^3 .

Nous avons vu que l'ellipticité K peut se calculer, d'après Drude, par la formule suivante :

$$(1) \quad K = \frac{\pi}{\lambda} \frac{\sqrt{1+n^2}}{1-n^2} \int_0^e \frac{(x^2-1)(x^2-n^2)}{x^3} dz,$$

dans laquelle n est l'indice de réfraction du liquide (ici la solution donnant l'ellipticité minima), et x l'indice au point d'abscisse z de la couche de passage. Si l'on prend pour x une valeur moyenne $\bar{x}$, on aura :

$$(2) \quad K = e \frac{\pi}{\lambda} \frac{\sqrt{1+n^2}}{1-n^2} \frac{(\bar{x}^2-1)(\bar{x}^2-n^2)}{\bar{x}^3}.$$

L'ellipticité K sera positive ou négative, selon que $\bar{x}$ sera inférieur ou supérieur à n .

Les couches de Gibbs adsorbées à la surface des solutions acides saturées étant constituées par des molécules d'acide orientées verticalement et juxtaposées ⁽¹⁾, il est difficile d'admettre que l'indice moyen $\bar{x}$ de cette couche puisse être inférieur à l'indice n de la solution sous-jacente. Dans ces conditions, nous sommes dans l'impossibilité d'expliquer au moyen de la seule théorie de Drude, l'existence des ellipticités minima *positives* données par les solutions des acides inférieurs à G^1 .

Pour préciser ce point, nous pouvons au moyen de la formule 2 calculer l'indice moyen $\bar{x}$ de la couche, connaissant l'ellipticité minima K , l'indice n de la solution (mesuré au réfractomètre de Pulfrich), et l'épaisseur e de la couche; les molécules d'acide étant orientées verticalement, cette épaisseur est égale à la longueur de la molécule, longueur qui est connue d'après les expériences de diffraction des rayons X.

(1) Ce dernier point n'est établi, jusqu'ici, que par les calculs d'aires déduits de la formule de W. Gibbs; une confirmation directe en sera donnée au chapitre III.

On trouvera dans le tableau suivant, les quantités K , e ⁽¹⁾ et n , ayant servi aux calculs, ainsi que les valeurs des indices moyens $\bar{x}$ obtenus.

Acide	$K \times 10^5$	e en Å	n_{546}	$\bar{x}$
C ³	+ 40	3,55	1,3481	1,2441
C ⁴	+ 28,5	4,75	1,3457	1,2989
C ⁵	+ 16,5	5,90	1,3372	1,3160
C ⁶	+ 3	7,10	1,3353	1,3324
C ⁷	— 11,5	8,30	1,3347	1,3441
C ⁸	— 27,5	9,50	1,3345	1,3538
C ⁹	— 45,5	10,65	1,3345	1,3625

Dans le cas des acides C³ à C⁶, pour lesquels les ellipticités sont positives, les indices moyens $\bar{x}$ sont non seulement inférieurs aux indices n des solutions correspondantes, ainsi qu'il avait été prévu, mais encore ils sont inférieurs à l'indice de l'eau $n_{546} = 1,3345$.

La théorie de Drude, si elle rend compte des variations des ellipticités minima en fonction de la longueur de la molécule, est cependant impuissante, dans sa forme actuelle, à rendre compte des valeurs mêmes de ces ellipticités.

En plus des difficultés déjà signalées qui sont à la base de cette théorie, il importe de noter que la théorie de Drude ne tient aucun compte de l'anisotropie des molécules formant les couches superficielles, molécules qui sont toutes orientées verticalement dans le cas actuel ; il est bien certain, ainsi que l'a remarqué A. Cotton [14], que l'anisotropie des molécules ainsi orientées doit jouer un rôle important dans l'explication du phénomène.

(1) J'ai pris comme longueur des molécules, la moitié des distances réticulaires d_1 données par la droite de la figure 22, relative aux expériences de R. E. Gibbs sur les acides à l'état cristallisé.

Interprétation des valeurs des ellipticités minima. — Le parallélisme très remarquable existant entre la courbe de la figure 21 reliant les ellipticités minima au nombre d'atomes de carbone, et celle de la figure 23, reliant également le nombre d'atomes de carbone à la longueur de la molécule, suggère l'interprétation suivante des ellipticités minima observées.

La courbe de la figure 21, prolongée jusqu'à l'axe des K , rencontre celui-ci en un point P d'ordonnée $K_0 = + 0,00070$ environ. J'admettrai que l'ellipticité minima est la somme de deux termes : l'ellipticité K_0 provenant du support de la couche, plus une ellipticité *negative* K_1 produite par celle-ci⁽¹⁾; l'ellipticité K_1 serait égale, comme celle calculée par la formule de Drude, au produit de l'épaisseur de la couche (c'est-à-dire la longueur de la molécule), par une certaine fonction de son « indice moyen » $\bar{x}$ et de l'indice n du support⁽²⁾.

Lorsqu'on passe d'un acide à l'autre de la série, ces indices varient assez peu pour que, *au moins en première approximation*, les ellipticités K_1 puissent être considérées comme sensiblement proportionnelles à la longueur des molécules d'acide. Par suite, la variation des ellipticités observées :

$$K = K_0 + K_1$$

ne devra pas s'écarter beaucoup d'une variation linéaire; c'est bien ce que l'on observe.

L'existence des ellipticités minima positives données par

(1) Il se passerait pour les ellipticités minima quelque chose d'analogue à ce qui existe pour la tension superficielle d'une eau surmontée par une couche monomoléculaire; la tension superficielle de l'ensemble est égale à la tension de l'eau pure supportant la couche, moins la pression superficielle exercée par les molécules de celle-ci.

(2) L'interprétation suggérée ici a uniquement pour but de traduire les faits expérimentaux. L'anisotropie des molécules devrait également intervenir dans la valeur de cette fonction.

les solutions d'acides C³ à C⁴ s'explique ainsi très bien. En particulier, dans le cas des solutions d'acide propionique de concentration $c = 13$ o/o qui sont en équilibre avec une couche de Gibbs saturée, on a :

$$K_1 = K - K_0 = 0,00040 - 0,00070 = -0,00030.$$

On voit que l'ellipticité $K = + 0,00040$ produite par ces solutions est due à un pur hasard, et n'est liée en aucune façon à l'ellipticité de même valeur produite à la surface de l'eau, ainsi qu'on aurait pu le croire *a priori*.

On s'explique très bien aussi que, les molécules d'acides acétique et propionique ayant des longueurs très voisines, les ellipticités minima K produites par les solutions de ces deux acides aient-elles aussi des valeurs très voisines.

Je citerai également à l'appui de cette hypothèse, des mesures d'ellipticités faites sur une solution saturée d'acide isovalérienique $\text{CH}^3 - \text{CH} - \text{CH}^2 - \text{COOH}$. J'ai observé



dans ce cas une ellipticité $K = + 0,00018_5$, qui conduit à une valeur de K_1 :

$$K_1 = 0,00018_5 - 0,00070 = -0,00051_5.$$

Les valeurs correspondantes de K et K_1 pour une solution saturée d'acide valérienique *normal*, sont :

$$K = + 0,00016_5 \qquad K_1 = - 0,00053_5.$$

Conformément à l'hypothèse, l'ellipticité K_1 obtenue dans le cas de l'acide iso est inférieure en valeur absolue à celle relative à l'acide normal, dont la molécule est la plus longue.

Remarque. — Si l'orientation des molécules d'acide dans la couche de Gibbs est due, ainsi que le suppose Langmuir, à une action des molécules d'eau de la solution sur le groupe polaire $-\text{COOH}$ terminant la chaîne, il est fort probable que les molécules d'eau situées immédiatement au contact de la couche de Gibbs ont elles-mêmes une orientation privilégiée. Il paraît assez

naturel d'attribuer à cette orientation des molécules d'eau, l'existence de l'ellipticité particulière $K_0 = + 0,00070$, différente de celle ($+ 0,00040$) produite par réflexion à la surface libre de l'eau pure.

A cet égard, il serait extrêmement intéressant d'étudier d'autres séries de composés à longue chaîne, tels que alcools, cétones, amides, etc., et de construire pour chaque série de solutions la courbe liant les ellipticités minima observées au nombre d'atomes de carbone de la molécule ⁽¹⁾; le point particulièrement intéressant serait de savoir si les ellipticités initiales K_0 trouvées sont les mêmes pour les différentes séries. L'hypothèse précédente ne devrait d'ailleurs être rejetée que si ces ellipticités K_0 étaient très notablement différentes; on conçoit bien, en effet, que des groupes polaires différents puissent avoir une action directrice plus ou moins grande sur les molécules d'eau, entraînant de légères variations dans la valeur de K_0 .

Courbure de la courbe reliant les ellipticités minima au nombre d'atomes de carbone contenus dans la molécule. —

En fait, les indices $\bar{x}$ et n ne sont pas constants. L'indice n décroît lorsqu'on s'élève dans la série, par suite de la diminution de solubilité des acides ⁽²⁾. Au contraire, l'indice de ces derniers croît avec le nombre d'atomes de carbone qu'ils renferment, ce qui doit entraîner une augmentation parallèle de « l'indice moyen » $\bar{x}$ de la couche. Ces deux variations en sens contraire des indices n et $\bar{x}$ agissent dans le même sens pour accentuer la différence existant entre les propriétés optiques de la couche et celles de son support. Par suite, lorsqu'on s'élèvera dans la série, les ellipticités K_1 seront plus grandes en valeur absolue, et les ellipticités observées K plus faibles, que le voudrait la simple variation linéaire; c'est bien ce que l'on observe effectivement sur la courbe de la figure 21.

⁽¹⁾ L'existence de ces ellipticités minima ne fait aucun doute, étant donné la similitude des propriétés superficielles de ces divers corps. Pour les alcools, en particulier, les courbes de la figure 13 sont tout à fait démonstratives à cet égard.

⁽²⁾ L'indice n des solutions ne diffère pas sensiblement de celui de l'eau pure, à partir du terme en C^8 .

Nous verrons au chapitre III, qu'à cette cause d'origine optique de la courbure de la courbe ⁽¹⁾, il peut s'ajouter une autre cause d'origine moléculaire.

⁽¹⁾ On pourrait aussi penser à une influence du groupe — COOH, influence qui irait en diminuant lorsque le nombre de groupes — CH² — irait en augmentant dans la molécule. Cette influence ne paraît pas très sensible pour les termes supérieurs à C³. En fait, il semble que l'influence du groupe — COOH, qui doit être prépondérante pour les acides renfermant un petit nombre d'atomes de carbone, se traduit justement par la brusque variation de longueur observée pour les molécules des acides acétique et formique.

Notons enfin, sans que l'on puisse préciser davantage, l'influence possible de la structure stratifiée de la couche de Gibbs, empilement régulier de « plans CH² », dont le nombre croît avec la longueur de la molécule d'acide.

CHAPITRE II

Étude des couches données par les acides solides étendus à la surface de l'eau.

I. Couches monomoléculaires d'acide palmitique (C^{16}).

La couche était produite suivant la technique bien connue indiquée par H. Devaux : des gouttes d'une solution titrée de l'acide à étudier sont déposées à la surface de l'eau ; connaissant le nombre de gouttes déposées et la surface totale occupée par la couche, il est facile de déterminer l'aire a occupée par chaque molécule d'acide sur la surface ⁽¹⁾. On peut ainsi tracer la courbe donnant pour chaque aire a l'ellipticité correspondante K .

En fait, le problème est compliqué par les variations de température qui se produisent pendant les expériences, et aussi par la solubilité de la couche, qui empêche en particulier toute mesure précise dans le cas de l'acide C^{14} ⁽²⁾. Néanmoins il m'a été possible d'étudier d'une façon assez complète les couches d'acide C^{16} formées sur l'eau acidulée.

Détails expérimentaux. — Je me suis servi pour cette étude d'une cuve analogue à celle employée par Adam [4]. Elle est constituée par une feuille de laiton planée sur laquelle sont vis-

(1) J'ai adopté pour le nombre d'Avogadro la valeur $6,06 \times 10^{23}$ qui est celle admise le plus généralement.

(2) Pour des couches de cet acide formées sur l'eau acidulée, à 20°, l'aire par molécule étant $25,1 \text{ \AA}^2$, il se produit une variation d'ellipticité de 0,00035 pendant 1 heure.

sées et soudées quatre tiges de laiton étiré ayant une section carrée de 1 cm. de côté; ces tiges délimitent un rectangle parfaitement étanche de 42 cm. sur 10; des vis calantes permettent de rendre les bords de la cuve parfaitement horizontaux. La cuve est nettoyée et paraffinée de la façon indiquée par Adam (*loc. cit.*).

Avant les expériences, la surface de l'eau était nettoyée par essuyage, d'abord avec un papier fin, puis avec une bande de verre paraffinée, qui servait en même temps à délimiter l'aire occupée par la couche (400 cm² en général). Les bandes de verre employées étaient soigneusement protégées de tout contact avec des matières grasses; elles ne servaient qu'une seule fois, et étaient mises après usage pendant plusieurs jours dans un mélange bichromate acide sulfurique; pour éviter tout contact avec la matière grasse des doigts, elles étaient manipulées avec une pince en fer préalablement portée au rouge.

J'ai utilisé comme solvant, de l'éther de pétrole rectifié passant entre 60° et 75°, ainsi que l'avait fait Adam dans ses expériences. La benzine présente l'inconvénient de s'évaporer trop lentement; les gouttelettes séjournent pendant un certain temps à la surface de l'eau et finissent presque toujours, en se déplaçant, par entrer en contact avec la paroi paraffinée de la cuve, ce qui nécessite un nouveau nettoyage de celle-ci, opération longue et pénible. Toutes les expériences ont été faites à des températures auxquelles les corps étudiés (acides C¹⁶ et C¹⁴) sont spontanément extensibles à la surface de l'eau; l'emploi d'un solvant aussi volatil que l'éther de pétrole ne présente donc pas d'inconvénients.

L'acide C¹⁶ employé était très pur (fusion 62°). J'ai dû renoncer à faire l'étude complète des couches étendues à la surface de l'eau pure, par suite de la solubilité de l'acide, qui entraîne une variation très notable de l'ellipticité avec le temps. Par exemple, à la température de 19°5, l'aire par molécule étant 25,1 Å², j'ai constaté une diminution en valeur absolue de l'ellipticité, de 0,00042 à l'heure.

Couches formées sur l'eau acidulée. — Aires inférieures à 50 Å². — Le support de la couche était une solution d'HCl N/20. Sur un tel support, la solubilité de la couche est négligeable pour des températures inférieures à 20°.

Le tableau suivant donne les valeurs de K obtenues pour les différentes aires a occupées par molécule d'acide dans la couche.

Température moyenne (1)	a en $\text{\AA}^2$	$K \times 10^5$
19 ^o 8	50,2	— 102,5
19 ^o 9	46,05	108
19 ^o 7	36,8	155
19 ^o 8	27,65	213
19 ^o 8	25,1	239 (2)

(1) Ces températures sont la moyenne des températures mesurées au début et à la fin de chaque série de pointés.
 (2) Cette valeur de K est une valeur moyenne déduite de la courbe de la figure 24 un peu plus loin.

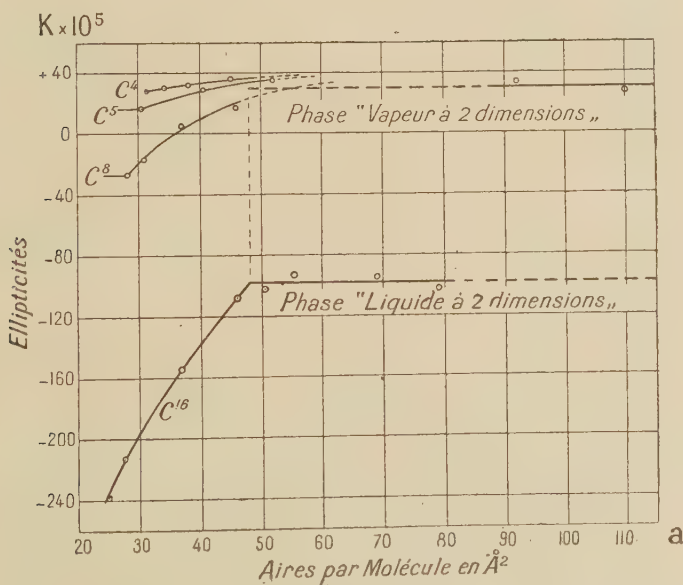


Fig. 23.

Ces résultats ont été portés sur la courbe de la figure 23.

Lorsque les aires par molécule deviennent inférieures à $25 \text{ \AA}^2$ environ, l'ellipticité croît d'abord très rapidement en valeur absolue; au voisinage de $a = 22 \text{ \AA}^2$ environ, il y a production de points brillants, qui s'agrandissent ensuite en plages extrêmement brillantes, de forme irrégulière, flottant à la surface du liquide ⁽¹⁾. La présence de ces plages brillantes, qu'il est impossible de rassembler en soufflant sur la surface, rend absolument impossible la mesure de l'ellipticité donnée par le reste de la surface qui apparaît en sombre.

Il n'est pas douteux que ces phénomènes ne soient dus à la formation d'une phase solide à *trois* dimensions constituant les plages brillantes, qui se superpose à la « phase liquide à *deux* dimensions » à saturation, qui constitue le fond sombre continu ⁽²⁾.

Aires supérieures à $50 \text{ \AA}^2$. — On observe aussi dans ce cas une séparation de la couche en deux phases, mais le phénomène se présente expérimentalement d'une manière complètement différente. Il n'y a pas production de plages brillantes comme dans le cas précédent, mais on observe une variation notable de l'ellipticité si l'on souffle sur la surface de la cuve, soit d'avant en arrière, soit en sens contraire.

Dans le premier cas, on peut, par le souffle, maintenir l'ellipticité assez constante pour faire des mesures; j'ai obtenu les valeurs suivantes :

⁽¹⁾ La lunette employée permettait de voir au point en même temps les plages de l'analyseur et la surface du liquide. Il est extrêmement difficile de saisir exactement l'aire pour laquelle les points brillants apparaissent; cette aire paraît variable d'une expérience à l'autre.

⁽²⁾ Nous verrons un peu plus loin que le morcellement de la phase à trois dimensions est dû à la nature solide de cette phase. Dans le cas des acides liquides à la température de l'expérience, comme l'acide oléique, la phase « liquide à trois dimensions » reste rassemblée en une seule goutte; il est possible alors de mesurer l'ellipticité du fond continu, produite par la couche monomoléculaire « liquide à *deux* dimensions » à saturation.

Température t	a en $\text{\AA}^2$	$K \times 10^5$
20°1	55,25	— 94
20°	69,1	55
19°5	79,0	102

Ces valeurs conduisent à une valeur moyenne

$$K = -0,00098 \quad \text{environ}$$

Le palier correspondant de la figure 23, rencontre la courbe précédemment tracée en un point d'abscisse

$$a = 48,5 \text{ \AA}^2.$$

Il est bien certain que nous nous trouvons ici en présence du phénomène découvert par Adam et Jessop, de la séparation de la couche en deux phases : une phase « liquide à deux dimensions », et une phase « vapeur à deux dimensions ». En soufflant sur la couche d'avant en arrière, on a rassemblé la première de ces phases dans la région de la cuve où se produit la réflexion. La valeur $a = 48,5 \text{ \AA}^2$ trouvée dans mes expériences est en bon accord avec celle, $50 \text{ \AA}^2$ déterminée par Adam ⁽¹⁾ (voir la figure 12 de l'introduction page 59).

Si l'on souffle d'arrière en avant, la phase « liquide à deux dimensions » se trouve rassemblée dans la partie avant de la cuve, laissant la phase « vapeur à deux dimensions » dans la

(1) Par suite de la largeur du faisceau lumineux, et de l'espace nécessaire pour éviter la courbure de la surface libre de l'eau sous l'action capillaire des bords de la cuve, il existe dans la région où se fait la réflexion un « espace mort » de 5 à 6 cm. de longueur (sur une longueur de 40 cm. pour toute la cuve) qui empêche une détermination précise de l'aire pour laquelle se fait la séparation en deux phases. En particulier, il est très probable, d'après la figure 23, que cette séparation existe pour l'aire $a = 50,2 \text{ \AA}^2$, pour laquelle je n'ai pas constaté cependant de variations d'ellipticité sous l'action du souffle.

région de la cuve où se produit la réflexion. Il est plus difficile dans ce cas de maintenir une ellipticité constante par le souffle; des mesures rapides, faites sans grande précision, m'ont donné pour $t = 19^{\circ}5$:

$$\begin{array}{ll} a = 92,1 \text{ \AA}^2 & K = + 0,00033 \\ a = 110 & K = + 0,00027 \end{array}$$

conduisant à la valeur approchée :

$$K = + 0,00030.$$

De nouvelles expériences, faites en prenant toutes les précautions voulues pour isoler les deux phases en équilibre seraient nécessaires pour obtenir les valeurs précises des ellipticités correspondantes; néanmoins, les mesures actuelles permettent de confirmer entièrement l'existence d'une phase « liquide à deux dimensions », et d'une phase « vapeur à deux dimensions », en équilibre pour des aires supérieures à $50 \text{ \AA}^2$. En particulier, la valeur $K = + 0,00030$ trouvée pour cette dernière phase, valeur voisine de celle produite par l'eau pure, est tout à fait compatible avec l'état de dispersion des molécules d'acide dans une « phase vapeur ».

Influence de la température. — L'élévation de la température provoque le passage du film, de l'état « condensé », à l'état « détendu »; ce phénomène est accompagné d'une diminution en valeur absolue de l'ellipticité produite par la couche.

D'autres phénomènes viennent se greffer sur ce phénomène principal, dès qu'on atteint des températures de l'ordre de 20° . Il y a d'abord la solubilité de la couche, qui devrait provoquer une *diminution* en valeur absolue de l'ellipticité au cours d'une série de pointés. Ensuite, il se produit pendant chaque expérience un abaissement de la température de la couche, par suite de l'évaporation de l'eau; cet abaissement de température devrait se traduire, au contraire, par une *augmentation* en valeur absolue de l'ellipticité au cours de la série de pointés. En fait, ces deux phénomènes paraissent

se compenser, car je n'ai jamais observé une variation sensible d'ellipticité avec le temps au cours des expériences portées dans le tableau suivant.

Il résulte néanmoins de ces phénomènes parasites, que les ellipticités mesurées sont un peu faibles en valeur absolue, à cause de la solubilité de la couche.

La cuve et l'eau ne pouvaient pas être portées seules, d'une manière commode, à la température voulue; il a donc fallu faire les mesures en portant toute la salle dans laquelle se faisaient les expériences à cette température. Cette manière de faire entraîne l'obligation d'apporter de légères corrections aux aires α , par suite de la variation de tension superficielle de la solution d'acide dans l'éther de pétrole employée, avec la température. Par exemple, dans le cas d'une solution d'acide dans l'éther de pétrole à 0,700 g. par litre, le nombre de gouttes donné par la pipette employée, jaugeant 0.559 cm³, passe de 129 pour 8° à 135 pour 25°. J'ai tenu compte de cette correction dans les valeurs de K données dans le tableau suivant; ces ellipticités ont été réduites à l'aire $\alpha = 25 \text{ Å}^2$ au moyen de la courbe de la figure 23.

La température t_m portée sur le tableau est la moyenne des températures mesurées au début et à la fin de chaque série de pointés; j'ai indiqué également la variation totale de température Δt observée pendant la durée de chaque expérience. En se servant de ces variations Δt , il est possible d'évaluer, d'une façon approximative, l'influence de la solubilité de la couche sur les ellipticités observées; les valeurs de K ainsi corrigées (probablement encore trop petites en valeur absolue) sont portées dans la dernière colonne du tableau.

t_m	Δt	$K \times 10^5$ (pour $\alpha = 25 \text{ Å}^2$)	$K \times 10^5$ (corrigé de la solubilité)
15°2	— 0°1	— 257,5	— 258
15°7		262	(262) (1)
18°3	— 0°6	247	249
18°9	— 0°6	247,5	250
19°7		237	(241)
20°8		234,5	(239)
22°7	— 1°4	225	231
23°6	— 2°5	227,5	238

(1) Les valeurs de K entre parenthèses sont assez incertaines par suite du manque de données relatives à la variation de température pendant les expériences correspondantes.

Les résultats contenus dans ce tableau sont rassemblés dans la figure 24. Les points marqués et la courbe en traits plein sont relatifs aux ellipticités K observées pour $a = 25 \text{ \AA}^2$; la courbe en tirets, à aux ellipticités corrigées de la solubilité.

D'après des mesures qu'a bien voulu me communiquer M. Fahir Emir, on peut évaluer à $27 \text{ \AA}^2$ environ l'aire a occupée par molécule d'acide palmitique dans un film complète-

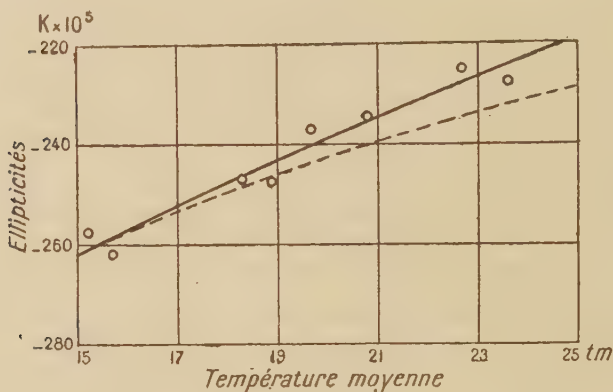


Fig. 24.

ment détendu vers 35° ; la courbe en tirets de la figure 24, prolongée jusqu'à cette température, donne une valeur de K comprise entre -220 et -225×10^{-5} pour $a = 25 \text{ \AA}^2$. La correction nécessaire lorsqu'on passe de $a = 25$ à $a = 27 \text{ \AA}^2$ est donnée par la courbe de la figure 23; on est ainsi conduit à une valeur de K comprise entre -205 et -210×10^{-5} , valeur certainement trop faible en valeur absolue. Il paraît assez raisonnable d'admettre par suite pour K une valeur de l'ordre de :

$$-0,00215 \quad \text{à} \quad -0,00220$$

pour les films d'acide C^{16} complètement détendus vers 35° .

II. Couches produites par extension directe à partir de particules d'acides solides déposées à la surface de l'eau.

A. Cary et E. K. Rideal [61] ont montré que des particules d'acides solides ou liquides (de C^{11} à C^{19}) déposées sur une surface d'eau acidulée, donnaient naissance à une couche superficielle dont la « pression superficielle », indépendante de la grandeur et de la forme des particules, « était parfaitement fixée si la température était elle-même bien déterminée ». Si nous gardons l'hypothèse de Marcelin, la couche ainsi en équilibre avec des particules à trois dimensions est formée par des molécules juxtaposées. Nous venons de voir, d'autre part, qu'il est impossible de mesurer l'ellipticité produite par une couche saturée d'acide C^{16} formée suivant la technique habituelle, par suite de la dissémination sur la surface de particules d'acide solide à trois dimensions.

Il était donc intéressant de mesurer l'ellipticité donnée par les couches saturées produites directement par extension à partir de particules d'acides solides ; si la mesure était possible, en reportant la valeur de K ainsi obtenue sur la courbe donnant l'ellipticité en fonction de l'aire par molécule (fig. 23), on pouvait obtenir d'une façon entièrement nouvelle l'aire occupée par molécule lors de la juxtaposition. La possibilité d'une telle mesure paraissait indiquée par les résultats obtenus antérieurement dans l'étude des solutions saturées des acides liquides, présentant des gouttes d'acide en excès sur la surface.

Etude des acides C^{14} et C^{16} . — Si l'on dépose sur une surface d'eau à 20^0 environ de petits fragments d'acides solides de C^{10} à C^{16} , les particules s'agitent comme les particules de

camphre étudiées par Lord Rayleigh ⁽¹⁾ ; de très petits fragments se détachent, qui donnent par réflexion des points brillants, empêchant comme précédemment toute mesure.

Pour éviter cet inconvénient j'ai procédé de la manière suivante : une tige de verre légèrement chauffée est plongée dans l'acide préalablement fondu ; en retirant la tige, on obtient par refroidissement une mince couche d'acide solide, très adhérente, qui ne donne naissance à aucune particule brillante lorsqu'elle est plongée dans l'eau ; la mesure de l'ellipticité est donc rendue possible.

Dès que l'on plonge la baguette de verre dans l'eau de la cuve, on constate dans le cas de l'acide C^{16} vers 20^0 , une variation très rapide de l'ellipticité, qui passe de la valeur $K = + 0,00040$ à la valeur $K = - 0,00320$ au bout de 5 minutes environ ; la variation devient ensuite plus lente, on a $K = - 0,00360$ au bout d'une heure. Ces valeurs sont bien supérieures en valeur absolue à celle ($- 0,00240$ environ) trouvée à la même température pour l'aire $25 \text{ \AA}^2$ correspondant à la couche saturée. D'ailleurs, bien qu'il n'y ait pas de points brillants sur la surface, on constate que l'ellipticité est variable d'une région à l'autre de celle-ci ; l'ellipticité maxima mesurée étant $- 0,00360$, on peut au même instant amener par le souffle dans la région où se fait la réflexion, des parties de la couche superficielle donnant une ellipticité $K = - 0,00240$ seulement.

Les résultats sont analogues pour des couches formées sur $HCl \text{ N}/20$, mais la variation d'ellipticité dans le temps est moins rapide. Celle-ci, variable aussi d'une région à l'autre de la surface, atteint au maximum la valeur $K = - 0,00280$ au bout d'une heure.

(1) L'agitation qui est extrêmement vive pour l'acide C^{10} , décroît lorsque le nombre d'atomes de carbone contenus dans la molécule augmente ; pour l'acide palmitique à 20^0 , en particulier, il est nécessaire que la particule d'acide soit très petite pour pouvoir l'observer.

Dans le cas de l'acide C^{14} , les phénomènes sont analogues, mais la variation d'ellipticité dans le temps est beaucoup plus rapide; la valeur maxima observée soit sur l'eau pure, soit sur $HCl\ N/20$: $K = -0,00290$, est plus faible que pour l'acide C^{16} ; on observe également les mêmes variations de l'ellipticité lorsqu'on souffle sur la surface.

Etude de l'acide C^{10} . — Cette étude est intéressante à cause de la solubilité un peu plus grande de cet acide.

La tige de verre portant l'acide solidifié a un diamètre de 2 mm. environ; dès qu'elle est plongée dans l'eau pure de la cuve à $19^{\circ}6$, l'ellipticité passe presque instantanément de $+0,00040$ à $-0,00081$, valeur bien supérieure en valeur absolue à celle ($-0,00066$) donnée par les solutions saturées du même acide; elle remonte ensuite jusqu'à la valeur $K = -0,00050$, atteinte au bout d'une heure, et paraît s'y maintenir pendant un certain temps. Si à ce moment on retire la tige de verre, on constate que l'acide solide a complètement disparu à l'endroit où la tige était en contact avec la surface de l'eau; l'acide se trouvant sur la tige *au sein* de l'eau paraît ne pas avoir diminué sensiblement; des fragments assez gros d'acide déposés sur la surface s'agitent très fortement, montrant que la couche superficielle n'est plus saturée.

Ces expériences complètent les expériences antérieures faites sur les variations d'ellipticité produites par essuyage de la surface des solutions saturées du même acide dans l'eau; elle nous montrent le rôle très important joué par les couches superficielles dans la dissolution des corps organiques peu solubles, comme l'acide C^{10} .

Cet acide se dissout surtout par l'intermédiaire de la couche superficielle qui s'étale immédiatement sur toute la surface libre de l'eau, dès qu'un fragment d'acide entre en contact avec celle-ci; les molécules de la couche qui se dissolvent,

sont remplacées par de nouvelles molécules venant des parties du tube situées au niveau de la surface ; nous observons ainsi par réflexion une ellipticité négative élevée, analogue à celle donnée par les acides C¹⁴ et C¹⁶. Par la suite, la surface de la couche superficielle étant bien supérieure à la surface de contact entre l'acide adhérent au tube et l'eau dans laquelle il est plongé, le tube se dégarnira assez rapidement d'acide au niveau de la couche superficielle ; la dissolution des molécules de celle-ci n'étant pas compensée par l'apport de nouvelles molécules venant du tube, la couche finira par ne plus être saturée, et l'ellipticité remontera.

En résumé, il est impossible d'obtenir par l'étude des couches formées par extension directe à partir de particules solides, des renseignements sur l'aire a occupée par chaque molécule d'acide dans la couche saturée correspondante. Il doit y avoir cependant, d'après les expériences de Cary et Rideal et celles de Fahir Emir, formation d'une couche monomoléculaire responsable de la pression superficielle constante observée par ces auteurs ; mais il y a en plus formation très irrégulière en certains points de la surface, de couches certainement épaisses de plus d'une molécule, se superposant à la première, et dont il est bien difficile pour l'instant de préciser la structure.

Les résultats donnés par les acides *solides* sont donc bien différents de ceux observés lorsqu'on met des gouttelettes d'acides gras *liquides* en excès sur la surface des solutions saturées correspondantes. A dire vrai, les conditions pourraient ne pas paraître rigoureusement identiques dans les deux cas ; pour les acides liquides, la goutte déposée sur la surface se trouve en présence d'une couche monomoléculaire déjà formée à partir de la solution ; pour les acides solides au contraire, la couche n'existe pas au début et doit se former à partir des fragments solides déposés sur la surface. Cependant, l'acide oléique, liquide à la température ordinaire et

insoluble, donne naissance par extension directe à une couche monomoléculaire dont l'ellipticité est parfaitement constante ⁽¹⁾.

(1) Il ne faut pas trop s'étonner de trouver des résultats différents pour les acides gras liquides et solides. Cary et Rideal, dans les expériences déjà citées [61], ont observé que la pression superficielle de la couche en équilibre avec un excès d'acide, varie en fonction de la température d'une façon très différente, selon que l'acide en excès est à l'état solide ou à l'état liquide. Dans le premier cas, la pression superficielle *croît* linéairement avec la température; dans le second cas, elle *décroît* au contraire lorsque la température croît; les deux droites représentant les variations linéaires de la pression superficielle en fonction de la température, se coupent en donnant un point anguleux très net pour la température de fusion de l'acide.

CHAPITRE III

Considérations générales sur la structure superficielle des liquides.

I. Couches monomoléculaires d'acides gras.

Identité de structure des couches de Gibbs et des couches d'acides insolubles. — Nous avons vu au chapitre précédent, que l'ellipticité K donnée par un film d'acide C^{16} complètement détendu à 35° et saturé, avait une valeur de l'ordre de $-0,00215$ à $-0,00220$.

Si nous nous reportons à la figure 21 (p. 86), nous pourrions constater que ces valeurs de K se placent d'une façon très remarquable au voisinage de la courbe reliant les ellipticités minima données par les solutions saturées des acides solubles, au nombre d'atomes de carbone de la molécule (¹).

Cette coïncidence est très importante, car elle montre d'une façon directe et purement expérimentale, que les deux sortes de couches, couches de Gibbs et couches monomoléculaires détendues données par les acides insolubles, ont une structure identique, ainsi que l'avait supposé Langmuir ; on passe d'une manière continue des premières aux secondes, lorsque la longueur de la molécule augmentant, la solubilité de l'acide décroît et tend vers zéro.

(¹) La couche de Gibbs correspondante est, nous l'avons vu, en équilibre avec des gouttes d'acide liquide en excès sur la surface ; elle se trouve donc bien dans les mêmes conditions que la couche d'acide C^{16} .

La liaison expérimentale entre les deux sortes de couches étant ainsi réalisée grâce aux mesures d'ellipticités, nous allons pouvoir étendre aux couches de Gibbs un certain nombre de propriétés constatées expérimentalement dans l'étude des couches insolubles, et inversement.

En particulier, on peut affirmer que les ellipticités mesurées pour les *solutions* saturées d'acides *solides* (C^{10} à C^{12}) sont bien produites par une couche de Gibbs en équilibre avec des particules d'acide à trois dimensions ⁽¹⁾, comme pour les solutions saturées d'acides *liquides* et les couches saturées d'acide C^{16} .

La couche d'acide C^{16} étant monomoléculaire et formée par des molécules d'acide juxtaposées, on peut affirmer, étant donné la grande régularité de la courbe de la figure 21, que les couches de Gibbs donnant les ellipticités minima sont également monomoléculaires, et formées de molécules juxtaposées; ceci n'était jusqu'ici qu'une hypothèse très vraisemblable ajoutée à la théorie de Gibbs ⁽²⁾. Les mesures d'ellipticités fournissent d'ailleurs une autre preuve de la réalité de cette hypothèse: nous avons déjà vu que les solutions donnant les ellipticités minima sont justement celles pour lesquelles les aires α , calculées par la formule de Rideal et Schofield en supposant la couche monomoléculaire, sont elles-mêmes minima.

Cette dernière remarque justifie l'emploi de la formule de Gibbs, et surtout celui de la « loi des gaz » donnée par Rideal et Schofield :

$$F(a - b) = \frac{xRT}{N}$$

Cette loi est donc applicable pour des concentrations pas

(1) Nous avons vu que la mesure directe était impossible, et que la seule preuve de l'existence d'une telle couche était fournie par le fait que la pression superficielle mesurée par Gary et Rideal est constante.

(2) Cette hypothèse était justifiée jusqu'ici uniquement par les calculs d'aires α que l'on pouvait en déduire. •

trop faibles, jusqu'à la concentration pour laquelle l'ellipticité par réflexion est minima; en particulier, elle paraît encore applicable aux solutions saturées des acides non complètement miscibles à l'eau.

En résumé, la courbe de la figure 21 réalise la liaison entre les preuves de la théorie de l'orientation de Langmuir, tirées soit des variations des ellipticités minima avec le nombre d'atomes de carbone, soit des mesures directes d'aires faites par Adam, Marcelin et autres.

Retour sur la courbure de la courbe liant les ellipticités minima au nombre d'atomes de carbone contenus dans la molécule. — La courbure de cette courbe peut s'expliquer, nous l'avons vu, par les variations de l'indice moyen $\bar{x}$ de la couche, et de l'indice n du support de celle-ci. A cette cause d'origine purement optique il peut aussi s'ajouter une autre cause d'origine moléculaire.

Le calcul des aires a pour les solutions donnant les ellipticités minima donne les résultats suivants :

Acide	C ⁴	C ⁵	C ⁶
a en Å ² . . .	31,5	30,4	28,2

Les mesures directes d'aires faites par Fahir Emir sur les couches d'acide C⁴⁶ ont donné des valeurs de l'ordre de 27 Å².

Les aires a *augmentent* donc lorsque le nombre d'atomes de carbone de la molécule diminue. Au contraire, les sections transversales des molécules d'acides, déduites de l'étude aux rayons X, restent sensiblement constantes jusqu'au terme en C⁵, et *diminuent* légèrement pour les termes inférieurs.

L'amplitude des oscillations de la molécule autour de la verticale, ainsi que l'agitation moléculaire à deux dimensions

dans le plan de la couche, vont donc en augmentant lorsque le nombre d'atomes de carbone de la molécule diminue; il en résulte une diminution de l'épaisseur efficace de la couche ainsi qu'une diminution relative de son indice moyen, diminutions qui agissent dans le même sens que les autres causes déjà signalées pour incurver la courbe de la figure 21 (1).

Structure des couches adsorbées à la surface des solutions très étendues. — Lorsque la concentration de la solution diminue, les aires a occupées par molécule à la surface augmentent en suivant tout d'abord la relation de Rideal et Schofield, $F(a - b) = \frac{xRT}{N}$, ce qui entraîne par le double mécanisme décrit dans le paragraphe précédent, une diminution de l'ellipticité K_1 en valeur absolue, et fait remonter l'ellipticité observée K .

La figure 25 donne pour les acides C^4 , C^5 et C^8 , pour les diverses valeurs du rapport $\frac{c}{c_{\text{sat}}}$, les aires a par molécule, réduites proportionnellement de façon que pour $\frac{c}{c_{\text{sat}}} = 1$ toutes les aires soient égales à $30 \text{ \AA}^2$.

Même pour des solutions assez étendues ($\frac{c}{c_{\text{sat}}} = 0,15$), les aires réduites a ne sont pas très supérieures à $30 \text{ \AA}^2$, ce qui explique bien les variations relativement faibles des ellipticités données par les solutions comprises entre $\frac{c}{c_{\text{sat}}} = 1$ et $\frac{c}{c_{\text{sat}}} = 0,15$ (voir la figure 16, p. 73, et aussi la figure 17 qui est directement comparable à la figure 25).

(1) On pourrait aussi penser au départ des molécules d'acide de la couche par évaporation, celle-ci étant plus importante pour les acides inférieurs; il est probable que cette influence doit justement intervenir dans l'accroissement des aires a pour les termes inférieurs.

Les aires a sont relativement plus élevées aux faibles concentrations pour les acides renfermant un petit nombre d'atomes de carbone. Parallèlement, les ellipticités négatives K_1 seront un peu plus petites en valeur absolue pour ces acides, et les valeurs observées correspondantes de K un peu plus grandes ; la comparaison des figures 17 et 25 est tout à fait démonstrative à cet égard.

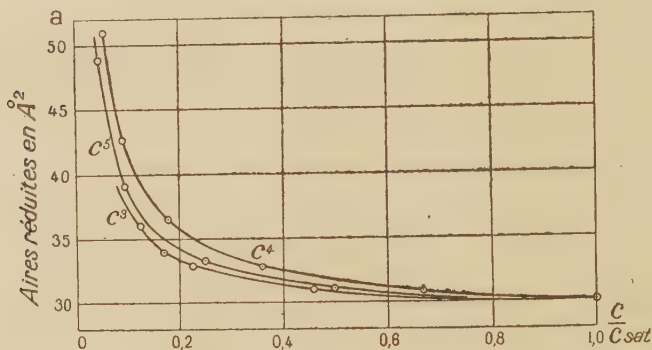


Fig. 25.

Lorsque la concentration des solutions devient très faible, les aires a s'accroissent très rapidement, ainsi que l'agitation de translation à deux dimensions des molécules de la couche de Gibbs ; on peut se demander si celles-ci gardent leur orientation verticale. Il paraît assez probable que, si les molécules sont soumises à des mouvements d'oscillation d'amplitude croissante autour de la verticale, elles gardent néanmoins une orientation verticale au moins *en moyenne* ⁽¹⁾.

(1) Contrairement à ce que pensait Langmuir ; celui-ci admettait que les molécules d'acide étaient étendues à plat sur la surface de leurs solutions très peu concentrées. Si, comme le suppose cet auteur, l'orientation des molécules de la couche de Gibbs est due à une attraction entre le groupe polaire de celles-ci et les molécules d'eau de la solution, il n'y a aucune raison de supposer que cette attraction cesse aux très faibles concentrations, et ne continue pas à agir, ainsi qu'une force de rappel, pour maintenir dans une position verticale en moyenne les molécules dont l'agitation va croissant

On peut en effet constater que les tangentes à l'origine aux courbes de la figure 16, ont une pente régulièrement croissante avec le nombre d'atomes de carbone de la molécule.

Si l'on construit les courbes liant les valeurs de K données par les solutions d'acides C^4 , C^5 et C^8 aux aires a correspondantes (fig. 23), on constate que, a augmentant indéfiniment, toutes ces courbes tendent vers la valeur $+ 0,00040$ donnée par l'eau, mais en restant toujours régulièrement disposées les unes au-dessous des autres. Bien que la précision des mesures relatives à la phase « vapeur à deux dimensions » de l'acide C^{16} soit faible, on peut affirmer que l'ellipticité donnée par cette phase est inférieure à celles données, à aires a égales, par les solutions des acides C^4 à C^8 ; on est ainsi conduit à penser que aux très grandes aires, pour lesquelles les couches superficielles des divers acides sont toutes à l'état « gaz à deux dimensions », les ellipticités correspondantes, bien que toutes très voisines de la valeur $+ 0,00040$, diminuent régulièrement lorsque le nombre d'atomes de carbone de la molécule augmente. L'orientation verticale des molécules des couches monomoléculaires doit donc se maintenir, au moins en moyenne, pour ces très grandes aires.

Les courbes de la figure 23 sont intéressantes car elles montrent nettement que, pour des aires a supérieures à 50 Å^2 environ, les molécules des acides C^4 à C^8 adsorbées dans une couche de Gibbs, et celles constituant la phase « vapeur à deux dimensions » de l'acide C^{16} , sont dans un même état physique. Elles montrent également la continuité des états « liquide à deux dimensions » et « gaz à deux dimensions » à la température ordinaire, pour les acides C^4 à C^8 (1).

(1) D'après les travaux d'Adam (voir la figure 12 dans l'introduction) cette continuité existe à la température ordinaire pour les acides inférieurs à C^{13} .

II. Liquides purs et solutions très concentrées d'acides gras.

Acides purs et liquides purs en général. Première hypothèse découlant de la théorie de Drude. — Les faits les plus saillants obtenus dans l'étude des acides purs sont les suivants : d'une part, proportionnalité entre les ellipticités K et les distances moyennes de séparation des molécules, distances égales au diamètre de celles-ci supposées cylindriques; les épaisseurs e de la couche de passage, calculées par la formule de Drude

$$e = K \frac{\lambda}{\pi} \varphi(n)$$

sont, d'autre part, d'un ordre de grandeur tout à fait comparable avec ces distances d .

Si l'on admet la validité de la théorie de Drude, la seule hypothèse permettant de retrouver ces résultats serait d'admettre que la couche monomoléculaire à la surface des acides purs est constituée par des molécules dont la chaîne hydrocarbonée est étendue à plat sur la surface. Les écarts trouvés entre les épaisseurs e calculées pour les divers acides et les distances d correspondantes, pourraient être attribuées au fait que la formule de Drude est une formule de moyenne, et que les épaisseurs e sont simplement des épaisseurs limite calculées en appliquant indistinctement la condition $\bar{x} = \sqrt{n}$ à tous les acides.

Etant donné la grande analogie des propriétés superficielles des acides et des alcools, la présente hypothèse devrait certainement s'appliquer à ces derniers; elle expliquerait très bien, dans ce cas, pourquoi la molécule d'alcool éthylique, qui renferme deux atomes de carbone, occupe à la surface de l'alcool pur une aire de $69 \text{ \AA}^2$, soit très sensiblement le double de celle ($33 \text{ \AA}^2$) occupée par la molécule d'alcool méthylique, qui contient seulement un atome de carbone.

Par contre, on peut faire à l'hypothèse envisagée ici des objections très sérieuses.

Si l'orientation verticale des molécules d'acides à la surface des solutions saturées peut s'expliquer d'une manière assez satisfaisante par l'action des molécules d'eau sur le groupe polaire — COOH situé à l'extrémité de la chaîne, il est par contre bien difficile de se faire une idée de la cause pour laquelle les molécules se coucheraient à plat à la surface libre des acides purs.

D'une façon plus générale, nous avons été conduits à admettre que les ellipticités K sont données, pour tous les liquides purs, par une relation de la forme :

$$K = d \times F(\lambda, T, \dots)$$

Si la théorie de Drude était valable, il faudrait donc admettre, pour tous les liquides purs comme pour les acides, que les molécules formant la couche extrême ont une orientation fixe, telle que l'épaisseur de cette couche soit minima ; dans le cas de molécules très allongées, celles-ci seraient couchées sur la surface libre. Il est assez difficile d'admettre une telle conséquence de la théorie de Drude, étant donné la grande diversité de constitution des molécules auxquelles elle serait applicable.

En ce qui concerne les solutions aqueuses d'alcool éthylique, Rideal et Schofield ont fait la remarque suivante [60] : la chute de tension superficielle, qui est de 44 dynes lorsqu'on passe de l'eau pure à la solution pour laquelle l'aire α est minima, est seulement de 6 dynes, lorsqu'on passe de cette dernière solution à l'alcool pur ; ces auteurs en concluent qu'il ne peut y avoir dans ce dernier cas, un réarrangement fondamental de la couche superficielle extrême.

Cette remarque est applicable en tous points aux acides. On trouvera dans le tableau suivant les chutes de tension superficielle analogues, pour un certain nombre d'acides.

Acide	$\sigma_{H^2O} - \sigma_{sol.}$	$\sigma_{sol.} - \sigma_{acide}$
C ³	31,6	15,3
C ⁴	40,5	6,3
C ⁵	41,3	
C ⁶	41,5	4,5
C ⁸	47	

Il paraît difficile de concilier les faibles chutes de tension superficielle observées lorsqu'on passe des solutions donnant une couche de Gibbs saturée aux acides purs, avec le réarrangement fondamental impliqué par l'hypothèse des molécules étendues à plat sur la surface des acides purs.

Pour toutes ces raisons, cette hypothèse paraît devoir être rejetée, ce qui entraîne aussi le rejet de la théorie de Drude en ce qui concerne les liquides purs.

Deuxième hypothèse. — Dans ces conditions, et en l'absence d'une théorie moléculaire de la réflexion, théorie qui devrait conduire à une relation de la forme $K = d \times F(\lambda, T, \dots)$, il est difficile de se faire une idée précise de la structure superficielle des liquides purs.

Reprenant une hypothèse émise par Rideal et Schofield (*loc. cit.*) dans le cas des solutions aqueuses d'alcool, on peut supposer que, la concentration d'une solution d'acide gras miscible en toutes proportions dans l'eau augmentant, l'eau très « polaire » étant remplacée dans la solution par des molécules d'acide moins « polaire », les molécules de celui-ci formant la couche superficielle perdent progressivement leur orientation.

Arrivons nous à une perte complète d'orientation pour les acides purs? Cela ne semble pas impossible *a priori*; cependant, à la suite de l'étude des propriétés capillaires des acides gras (constante d'Eötvös, « parachor » de Sugden), K. V. HUNTEN et O. MAAS [36] concluent à une orientation verticale *en*

moyenne des molécules d'acide formant la couche extrême à la surface libre des acides purs. Des résultats tout à fait analogues ont été publiés par S. Sugden [67] en ce qui concerne les composés monosubstitués, et disubstitués en para du benzène; les molécules de ces corps n'auraient pas une orientation fixe à la surface libre, ainsi que l'avaient admis Harkins [33] et Langmuir [44], mais seraient seulement partiellement orientées (voir aussi : Krishnamurti [41, 2^e mémoire]).

D'après Rideal et Schofield, il se pourrait que la couche adsorbée à la surface des solutions très concentrées ne fut plus monomoléculaire. A la limite, pour les acides purs, cela conduirait à admettre que l'orientation verticale en moyenne des molécules formant la couche extrême, existe encore partiellement au-dessous de cette couche. Il y aurait, dans ce cas, une différence sensible entre la structure superficielle des acides purs et celle des couches de Gibbs saturées.

Cette hypothèse paraît confirmée par des expériences très récentes de J. J. Trillat [71]. Cet auteur a étudié aux rayons X l'orientation superficielle de divers liquides, par la méthode de la goutte tangente [72]. Dans le cas des acides gras, il observe une réflexion très nette pour les acides C^{10} à C^{16} ; les équidistances des plans réfléchissants, calculées par la loi de Bragg, concordent bien avec les longueurs de la molécule des divers acides obtenues à partir d'autres méthodes; d'après ce que l'on sait de la réflexion des rayons X, la couche réfléchissante doit comprendre au moins une centaine de plans réfléchissants (ici des plans — COOH). Ces résultats peuvent s'interpréter, d'après l'auteur, en admettant justement que les molécules superficielles sont orientées verticalement en moyenne, et que cette orientation se poursuit à une certaine distance au-dessous de la surface. Dans le cas des diacides et des carbures saturés normaux, aucune réflexion n'a été observée.

On est donc conduit à imaginer la couche extrême à la surface libre des acides purs comme formée par des molécules *orientées verticalement en moyenne*, et soumises à des oscillations d'amplitude variable d'un acide à l'autre. Pour des solutions diversement concentrées d'un même acide dans l'eau, l'amplitude des oscillations irait en augmentant avec la concentration, depuis la solution donnant une couche de Gibbs saturée, pour laquelle l'amplitude serait très faible sinon nulle, jusqu'à l'acide pur, pour lequel elle serait maxima ⁽¹⁾. On s'expliquerait ainsi les augmentations corrélatives des aires α ; ainsi que les faibles variations de tension superficielle, observées entre les mêmes concentrations.

En ce qui concerne les ellipticités, il faut expliquer la différence radicale existant entre les ellipticités données par les acides purs et celles données par les solutions saturées correspondantes. Dans l'hypothèse actuelle, la seule explication possible est que l'orientation des molécules superficielles, limitée à la couche monomoléculaire ultime dans le cas des solutions saturées, s'étendrait aux couches situées en dessous de celle-ci dans le cas des acides purs.

La question de la structure superficielle des acides purs et de leurs solutions très concentrées est donc loin d'être parfaitement claire. Les mesures d'ellipticités ont d'ailleurs plutôt compliqué le problème : elles conduisent à admettre en effet que les acides purs et les couches de Gibbs saturées ont une structure très notablement différente, alors que les mesures antérieures de tensions superficielles et l'étude de la réflexion des rayons X conduisent à admettre, au contraire, des structures superficielles assez voisines dans ces deux cas.

(1) Dans le même ordre d'idées, on peut se demander si les variations de différence de phases par réflexion, observées par A. de Forest Palmer [23] dans le cas du mercure soumis à une charge électrique, ne sont pas dues à une orientation des atomes de mercure sous l'action du champ électrostatique perpendiculaire à la surface libre.

Remarque concernant les solutions très concentrées des acides complètement miscibles à l'eau. — D'après les figures 14 et 15 (p. 71), lorsque la concentration des solutions des acides C^2 à C^4 croît, il se produit une réorganisation de la surface de ces solutions dès que la saturation de la couche de Gibbs est atteinte (solutions donnant l'ellipticité minima); quelle que soit cette réorganisation, celle-ci ne se produit pas progressivement, elle est très rapide, et paraît à peu près terminée pour des solutions de fraction moléculaire 0,3 environ ($c = 50$ o/o environ). *A partir de cette concentration, la structure superficielle des solutions d'acides C^2 à C^4 peut donc être considérée comme identique à celle des acides purs*; l'augmentation sensiblement linéaire de l'ellipticité K en fonction de la fraction moléculaire qui se produit pour des concentrations supérieures, peut très vraisemblablement être attribuée à la variation des propriétés (et plus particulièrement de l'indice) de *l'ensemble* de chaque solution.

La réorganisation superficielle rapide de la solution n'est accompagnée d'aucune variation particulière de la tension superficielle; on peut donc penser que cette réorganisation porte principalement sur les molécules situées en dessous de la couche monomoléculaire extrême, celle-ci gardant une structure assez analogue à celle de la couche de Gibbs à saturation. Cette remarque est tout à fait en faveur de l'hypothèse envisagée au paragraphe précédent, admettant que l'orientation verticale moyenne des molécules de la couche superficielle extrême peut se transmettre aux molécules situées au-dessous de celle-ci, aux très grandes concentrations.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Dualité du phénomène de polarisation elliptique par réflexion à la surface des liquides.

Le phénomène de polarisation elliptique de la lumière par réflexion sous l'incidence Brewstérienne à la surface des liquides, se présente de deux façons très différentes, suivant que l'on s'adresse aux *couches monomoléculaires* formées par les acides gras (et vraisemblablement aussi beaucoup de substances organiques) à la surface de l'eau, ou adsorbées à la surface de leurs solutions, d'une part, ou aux *liquides purs*, d'autre part.

Dans le premier cas, les ellipticités se présentent comme la somme de deux termes : une terme constant *positif* K_0 relatif à l'eau ou à la solution supportant la couche, et un terme *négatif* K_1 relatif à la couche et lié directement à la *longueur* des molécules formant celle-ci. Si la formule de Drude n'est pas applicable en toute rigueur dans ce cas, le phénomène est dû néanmoins à l'existence d'une couche monomoléculaire superficielle analogue à la couche de passage de la théorie de Drude, et l'ellipticité *négative* K_1 caractéristique de la couche est liée directement à l'épaisseur de celle-ci (longueur des molécules orientées verticalement), comme dans la théorie de Drude.

Dans le cas des *liquides purs*, les ellipticités observées semblent données en première approximation par une relation de la forme :

$$K = d \times F(\lambda, T, \dots)$$

d étant la distance moyenne de séparation des molécules, déduite des mesures de diffraction des rayons X. Dans le cas de liquides constitués par des molécules de forme allongée, l'expérience montre que les distances d sont liées directement au diamètre transversal des molécules; les ellipticités produites par réflexion à la surface des liquides purs sont donc en relation directe avec le *diamètre transversal* des molécules constituant le liquide, et non avec la *longueur* de celles-ci, comme dans le cas des couches monomoléculaires.

Entre ces deux cas extrêmes existent naturellement des cas intermédiaires, dans lesquels il est bien difficile de démêler l'influence relative de la longueur et du diamètre des molécules; je citerai comme exemple les solutions des acides C^2 à C^4 de concentration un peu supérieure à celle donnant une couche de Gibbs saturée, solutions qui sont en voie de réorganisation superficielle.

Cas des solutions salines. — Un cas intéressant qui n'est pas encore parfaitement élucidé, est celui des solutions salines. Il existe à la surface de ces solutions une couche d'eau adsorbée, et l'épaisseur de cette couche, calculée par la formule de Drude, concorde assez bien avec l'épaisseur calculée à partir de la loi de Gibbs en supposant que toute l'eau adsorbée forme une couche monomoléculaire. De ce côté, le phénomène paraît être analogue à celui donné par les couches monomoléculaires d'acides gras.

D'un autre côté, la production d'une ellipticité constante toujours égale à celle donnée par l'eau pure, quelles que soient la nature et la concentration du sel dissous (et par suite la quantité d'eau adsorbée à la surface), conduit plutôt à imaginer une structure superficielle identique à celle des liquides purs, et de l'eau pure en particulier.

On peut expliquer ces deux résultats contradictoires, en admettant que l'eau adsorbée à la surface par suite de la dissolution du sel, forme une couche qui est monomoléculaire comme celle donnée par les acides gras, mais dans laquelle

les molécules d'eau n'ont pas une orientation privilégiée *fixe*; ces molécules auraient une orientation privilégiée *en moyenne* seulement, comme nous avons été amenés à le supposer pour les liquides purs.

La question pourra semble-t-il être résolue, en s'adressant à des solutions de sels dans les solvants tels que les alcools ⁽¹⁾, dont la molécule est plus allongée que celle de l'eau.

Si l'hypothèse envisagée ici sur la structure superficielle des solutions salines se trouvait confirmée par l'expérience, cela constituerait, indirectement, une confirmation des idées de Langmuir, attribuant l'orientation verticale fixe des composés à longue chaîne, tels que acides, alcools, etc., à une attraction entre les molécules d'eau et le groupe polaire terminant la chaîne.

(1) CEDERBERG a montré [12] que la dissolution de l'iode dans l'alcool éthylique s'accompagne d'une élévation de la tension superficielle. Cela entraîne immédiatement, d'après la loi de Gibbs, l'existence d'une couche d'alcool adsorbé à la surface libre.

BIBLIOGRAPHIE

1. ADAM (N.-K.). — *Proc. Roy. Soc. London*, 99 (1921), p. 336 et 101 (1922), p. 452.
2. ADAM (N.-K.). — *Proc. Roy. Soc. London*, 101 (1922), p. 516.
3. ADAM (N.-K.) et DYER (J.-W.). — *Proc. Roy. Soc. London*, 106 (1924), p. 694.
4. ADAM (N.-K.) et JESSOP (G.). — *Proc. Roy. Soc. London*, 110 (1926), p. 423.
5. ADAM (N.-K.) et JESSOP (G.). — *Proc. Roy. Soc. London*, 112 (1926), p. 362.
6. AIRY. — *Philos. Mag.* (3), 1, p. 25 et *Pogg. Ann. der Phys.*, 28 (1833), p. 83.
7. BIRCUMSHAW (L. L.). — *Journ. Chem. Soc. London*, 121 (1922), p. 887.
8. BREWSTER. — *Philos. Trans.* (1815), p. 125.
9. BROGLIE (M. DE) et FRIEDEL (G.). — *Compte Rendus*, 176 (1923), p. 738.
10. BURY (C.-R.). — *Philos. Mag.*, 4 (1927), p. 980.
11. BURY (C.-R.) et JONES (E.-R.). — *Philos. Mag.*, 4 (1927), p. 841.

12. CEDERBERG. — *Journ. de Chim. Phys.*, 9 (1911), p. 10.
13. CHAUMONT (L.). — *Ann. de Phys.*, 4 (1915) p. 61 et 5 (1916), p. 17.
14. COTTON (A.). — Symétrie des Cristaux et symétrie moléculaire. Publié dans : *Les Progrès de la Physique moléculaire*, p. 200, Paris (1914), Gauthiers-Villars.
15. COTTON (A.). — *Journ. de Phys.*, 8 (1927), p. 14 S.
16. COTTON (A.) et MOUTON (H.). — *Ann. de Phys.*, 28 (1913), p. 209.
17. DEVAUX (H.). — Très grand nombre de mémoires. Bibliographie complète dans : *Bull. Soc. Botanique de France*, 4 (1928), p. 96. Voir particulièrement : *Revue générale des Sciences*, 28 février 1913.
18. DOBSON (J. E.). — *Journ. Chem. Soc. London*, 127 (1925), p. 2866.
19. DRUCKER (K.). — *Zts. Phys. Chem.*, 52 (1905), p. 641.
20. DRUDE (P.). — *Ann. der Phys.*, 36 (1889), p. 532.
21. DRUDE (P.). — *Ann. der Phys.*, 43 (1891), p. 126 et aussi *Précis d'Optique* (trad. française), t. 2, pp. 43 et suiv.
22. FAHIE EMIR. — *Compte Rendus*, 188 (1929), pp. 1284 et 1667 et 189 (1929), p. 239.
23. FOREST PALMER (A. DE). — *Phys. Rev.*, 23 (1924), p. 772.
24. FRESNEL (A.). — *Ann. de Phys. et Chimie*, 17 (1821), p. 312.
25. FRESNEL (A.). — *Œuvres*, t. 1, pp. 441 et 799
26. FRUMKIN (A.). — *Zeits. Phys. Chem.*, 116 (1925), p. 466.
27. GIBBS (J.-W.). — *Scient. Papers* (1906), t. 1, pp. 219 et suiv.
28. GIBBS (R. E.). — *Journ. Chem. Soc. London*, 125 (1924), p. 2622
29. GOARD (A. K.). — *Journ. Chem. Soc. London*. 127 (1925), p. 2451.
30. GOUY. — *Compte Rendus*, 146 (1908), p. 614.
31. GUASTALLA (J.). — *Compte Rendus*, 189 (1929), p. 241.
32. HARDY (W. B.). — *Proc. Roy. Soc. London*, 86 (1912), p. 610.
33. HARKINS (W. D.) et divers collaborateurs. — *Journ. Amer. Chem. Soc.*, 39 (1917), pp. 354 et 541 ; 41 (1919), p. 970 ; 42 (1920), p. 700 ; 43 (1921), p. 35 ; 44 (1922), p. 2665.
34. HARKINS (W. D.). — *Zeits. Phys. Chem.*, 139 (1928), p. 647.
35. HARNED (H. S.). — *Journ. Amer. Chem. Soc.* 44 (1922), p. 252.
36. HUNTEN (K. W.) et MAASS (O.). — *Journ. Amer. Chem. Soc.*, 51 (1929), p. 153.
37. JAMIN (J.). — *Ann. de Phys. et Chimie*, 29 (1850), p. 263.
38. JAMIN (J.). — *Ann. de Phys. et Chimie*, 31 (1851), p. 165.
39. KATZ (J. R.). — *Zeits. f. Phys.*, 45 (1927), p. 97.
40. KEESON (W. H.) et SMET (J. DE). — *Proc. Roy. Soc. Amsterdam*, 25 (1922), p. 118 et 26 (1923), p. 112.
41. KRISHNAMURTI (P.). — *Indian Journ. Phys.*, 2 (1928), pp. 355 et 495 et 3 (1928), p. 225.

42. LABROUSTE (H.). — *Ann. de Phys.*, 14 (1920), p. 164.
43. LANGMUIR (I.). — *Mettall. and Chem. Engineering*, 15 (1916), p. 468.
44. LANGMUIR (I.). — *Journ. Amer. Chem. Soc.*, 39 (1917), p. 1848.
45. LUMMER (O.) et SORGE (K.). — *Ann. der Phys.*, 31 (1910), p. 325.
46. MALUS. — *Bull. Soc. Philomatique*, 1 (1809), p. 266.
47. MARCELIN (A.). — *Ann. de Phys.*, 1 (1914), p. 19.
48. MARCELIN (A.). — *Ann. de Phys.*, 4 (1925), p. 459.
49. MARCELIN (A.). — *Compte Rendus*, 189 (1929), p. 236.
50. MORROW (R. M.). — *Phys. Rev.*, 31 (1928), p. 10.
51. MORROW (R. M.) et STEWART (G. W.). — *Phys. Rev.*, 30 (1927), p. 232.
52. PERRIN (J.). — *Ann. de Phys.*, 10 (1918), p. 160.
53. PRINS (J. A.). — *Zeits. f. Phys.*, 56 (1929), p. 617.
54. QUINCKE (G.). — *Ann. der Phys.*, 128 (1866), p. 355.
55. RAMAN (C. V.) et RAMDAS (L. A.) — *Philos. Mag.*, 3 (1927), p. 220.
56. RAYLEIGH (Lord). — *Philos. Mag.*, 16 (1908), p. 444, ou *Scient. Pap.*, t. 5, p. 489.
57. RAYLEIGH (Lord). — *Philos. Mag.*, 33 (1892), p. 1, ou *Scient. Pap.*, t. 3, p. 496.
58. RAYLEIGH (Lord). — *Proc. Roy. Soc. London*, 47 (1890), p. 364 et *Philos. Mag.*, 48 (1899), p. 321; ou *Scient. Pap.*, t. 3, p. 347 et t. 4, p. 415.
59. REHBINDER (P.). — *Zeits. Phys. Chem.*, 111 (1924), p. 447.
60. RIDEAL (E. K.) et SCHOFIELD (R. K.). — *Proc. Roy. Soc. London*, 109 (1925), p. 57 et 110 (1926), p. 167.
61. RIDEAL (E. K.) et CARY (A.). — *Proc. Roy. Soc. London*, 109 (1925), pp. 301, 318 et 331.
62. SEEBECK. — *Pogg. Ann. der Phys.*, 20, (1830), p. 35.
63. SISSINGH (R.). — *Arch. Néerland.*, 20 (1886), p. 171 et 8 (1924).
64. SMET (J. de). — *Bull. Acad. Belgique*, 10 (1924), p. 366.
65. SOGANI (C. M.). — *Indian Journ. Phys.*, 2 (1928), p. 97.
66. STEWART (G.). — *Phys. Rev.*, 33, (1929), p. 889.
67. SUGDEN (S.). — *Journ. Chem. Soc. London*, 125 (1924), p. 1167.
68. SZYSZKOWSKI (B. v.). — *Zeits. Phys. Chem.*, 64 (1908), p. 385.
69. THIBAUD (J.) et TRILLAT (J.-J.). — *Compte Rendus*, 189 (1929), pp. 751 et 907.
70. TRILLAT (J.-J.). — *Ann. de Phys.*, 6 (1926), p. 5.
71. TRILLAT (J.-J.). — *Compte Rendus*, 190 (1930), p. 858 et *Journ. de Phys.* (8), 1 (1930), p. 71 S.
72. TRILLAT (J.-J.). — *Journ. de Phys.*, 10 (1929), p. 32.
73. WELLS (P. V.). — *Ann. de Phys.*, 16 (1921), p. 69.
74. WREWSKY (M.). — *Zeits. Phys. Chem.*, 81 (1912), p. 1.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITION DONNÉE PAR LA FACULTÉ :

**Etude aux rayons X des structures
des différentes variétés de silice cristallisée**

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 23 juin 1930.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

CH. MAURAIN.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

S. CHARLÉTY.

